



**HAL**  
open science

# Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype

Lorène Héraud

► **To cite this version:**

Lorène Héraud. Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype. Matériaux. INSA de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016ISAR0016 . tel-03190714

**HAL Id: tel-03190714**

**<https://theses.hal.science/tel-03190714>**

Submitted on 6 Apr 2021

**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  
BRETAGNE  
LOIRE

**THESE INSA Rennes**  
*sous le sceau de Université Bretagne Loire*  
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES**  
*Spécialité : Sciences des matériaux*

présentée par

**Lorène Héraud**

**ECOLE DOCTORALE : SDLM**  
**LABORATOIRE : ISCR /CM**

**Nouveaux alliages de titane  
superélastiques pour la  
fabrication de limes  
endodontiques :  
du matériau au prototype**

**Thèse soutenue le 30.10.2016**  
devant le jury composé de :

**Fabienne PEREZ**

Professeur des Universités - Praticien hospitalier - Faculté de chirurgie dentaire  
de Nantes / *Examinatrice - Présidente*

**Damien FABREGUE**

Professeur des Universités - INSA Lyon / *Rapporteur*

**Sylvain CALLOCH**

Professeur des Universités - ENSTA Bretagne / *Rapporteur*

**Philippe CASTANY**

Maitre de Conférences - INSA Rennes / *Co-Encadrant de thèse*

**Thierry GLORIAN**

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

Membres invités

**Philippe MARX**

Directeur général / CEO - société AMF / *Membre invité*

**David ROUSSEAU**

Ingénieur - Responsable Bureau d'études - Micro Mega / *Membre invité*

**Julien MORDENIZ**

Ingénieur - Micro Mega / *Membre invité*

## Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype

Lorène Héraud



En partenariat avec



Your Endo Specialist™





# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un contrat Cifre avec l'entreprise Micro-Méga et le laboratoire Chimie-Métallurgie de l'INSA de Rennes, membre de l'institut des sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226). Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Thierry Gloriant de m'avoir encadrée et accueillie au laboratoire et de m'avoir aidée et accompagnée tout au long de la thèse. Je suis heureuse d'avoir pu passer 3 ans dans notre laboratoire ! Je souhaite remercier Philippe Castany pour m'avoir accompagnée tout au long de cette thèse, pour avoir toujours eu un moment pour discuter, scientifiquement ou non, au cours des pauses café. Merci aussi pour les séances MET, la super semaine au Synchrotron et les nombreuses heures de travail qui ont suivi, pour les discussions à propos de la fatigue et pour tout le reste !

Je tiens à remercier les Professeurs Damien Fabrègue et Sylvain Calloch pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Tous mes remerciements vont au Professeur Fabienne Perez pour avoir accepté de présider ce jury et d'y amener sa sensibilité en tant que spécialiste de la pratique de l'endodontie.

Un grand merci aux collègues du laboratoire, à Denis Laillé pour son aide dans l'utilisation des différents équipements comme la machine de traction la mise en forme et les traitements thermomécaniques, merci aussi pour les fusions, et j'en oublie sûrement ! Merci à Sandrine Geffroy pour les traitements thermiques, les conseils, les trempes, les préparations d'échantillon de dernière minute et sa gentillesse. Et un grand merci à Nadine Brié pour son aide administrative, pour la vie du labo, les voyages, l'organisation des événements et sa disponibilité. Merci à eux trois notamment dans l'organisation de la journée des doctorants de l'UMR 2014 et de mon pot ! Je remercie Amélie Fillon pour les discussions scientifiques et sportives, j'ai eu beaucoup de plaisir à partager nos repas du midi. Merci à Doïna Gordin pour ses conseils, pour son assistance lors de mes essais de nitruration malheureusement infructueux et pour sa douceur et sa gentillesse. Merci à Isabelle Thibon pour son aide dans l'exploitation des résultats EBSD et à Maryline Cornen pour sa connaissance métallurgique et ses chocolats ! Merci à elles aussi pour leurs conseils dans l'enseignement et l'accompagnement dont j'ai bénéficié au cours des premières séances. Merci aussi à Henry Francillette pour sa gentillesse et sa présence estivale. J'espère que nous garderons contact, autant personnel que professionnel, que nous nous croiserons au cours de conférences et que nous développerons, peut-être, des projets communs. Merci enfin aux anciens du labo Denis Ansel et Annie Guillou pour leur gentillesse et aux personnels de l'université Rennes 1 avec qui j'ai eu l'occasion de travailler pour l'EBSD, le MET, les formations et les événements de l'UMR. Merci enfin à tous les personnels de l'INSA pour leur gentillesse et plus particulièrement à Aurore Gouin pour sa présence et son assistance tout au long de la thèse.

Je souhaite aussi remercier les membres de Micro-Méga pour leur accueil et leur aide dans ces travaux, je remercie donc Philippe Garcia d'avoir initié le projet, merci à David Rousseau

et à Julien Mordeniz d'avoir suivi mes travaux et d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse. Merci aussi à Laurent Bataillard, Christelle Virot, Jocelyne Quincieu, Patrick Chaney, Didier Faivre, Christelle Collombet et Jocelyne Grundisch pour leur aide précieuse pendant mes essais à Micro-Méga. J'oublie bien sûr des tas de gens, merci à toute l'équipe de Micro-Méga pour son accueil, sa gentillesse et sa disponibilité.

Je me tourne aussi vers Philippe Marx, dirigeant d'AMF et je le remercie pour les discussions et échanges de mails que nous avons eu, je le remercie d'avoir permis les travaux de cette thèse en obtenant les fils à partir des lingots du laboratoire et enfin merci d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Merci à toutes les personnes qui m'ont permis d'effectuer un séjour scientifique de trois mois au Japon au laboratoire du Professeur Niinomi, cette expérience scientifique m'a permis de développer une sensibilité aux manipulations de fatigue et de travailler dans un environnement international. Le modèle Japonais est très intéressant, avec des étudiants beaucoup plus autonomes et j'ai beaucoup apprécié mes relations avec les collègues permanents les Docteurs Liu et Nakai, et avec les étudiants Pedro, Murat, Suzuki san, Obara san et tous les autres. Je souhaite aussi remercier le personnel de la ligne ID 22 de l'ESRF pour sa disponibilité et l'incroyable opportunité d'y avoir passé une semaine.

Je tiens à remercier Samuel Belaud, Joanna Robic et Julien Le Bonheur, merci de m'avoir soutenue et aidée pendant le concours MT180s, grâce à vous la finale à Nancy qui me paraissait effrayante et insurmontable a été un vrai plaisir, aux bananes et aux répétitions dans la cave !

Je remercie enfin tous les jeunes chercheurs avec qui j'ai travaillé au cours de cette thèse, merci à Cécile, de m'avoir aidée dès mon arrivée et merci pour ton accueil et ton amitié, merci à Jennifer Dupuis et à Yang Yang, j'espère te revoir en France et en Chine ! Merci à Yvan Bedouin, nous avons partagé nos espoirs et nos batailles contre Word durant la rédaction de nos travaux, merci aussi de m'avoir sortie de mon accident de carotte. Je salue Hamza Jabir pour sa joie de vivre et sa zenitude, bonne chance pour ta thèse ! Merci aux post docs Maria Cristina Tabirca et Farzik pour sa contribution à ce travail de thèse.

Merci à mes amis thésards, docteurs et artistes qui m'ont beaucoup aidée en partageant mes joies, mon désespoir et quelques verres ! Merci à Benoit, Nicolas, Isabelle, Pierre, Gerald, Amédée, Flavien et toutes les rencontres effectuées au cours de cette thèse. Merci Charlotte pour ton amitié, je te souhaite de réussir et j'ai hâte de venir voir ton atelier ! Gros bisous à mes amis Insaliens, Julien futur doctorant et Johan bientôt docteur, apéro !!

Valentin, merci d'avoir accepté de relire mes écrits hésitants, de m'avoir encouragée et d'avoir cru en moi ! Merci pour tout !!

Enfin merci à mes parents de m'avoir soutenue, vous m'avez toujours poussée à faire de mon mieux. Merci de toujours avoir pris le temps de me relire ! J'espère vous rendre fiers... Je vous aime. Merci à mon grand frère, à ma Léa d'être si gentille, merci à ma jolie sœur et à Jeanne et Léo de les rendre heureux. Merci enfin à toute la famille.

# Lexique et signification des abréviations

Beta III : Alliage de titane commercial de composition chimique Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (%mass).

NiTi, Nitinol : Alliage composé d'environ 50% de nickel et 50% de titane (en % atomique).

Ti2334 : Alliage de titane développé et élaboré au laboratoire, de composition chimique Ti-23Hf-3Mo-4Sn (%at).

Ti2448 : Alliage de titane élaboré au laboratoire, de composition chimique Ti-24Nb-4Zr-8Sn (%mass).

ST : Solution Treatment, traitement thermique de mise en solution solide suivi d'une trempe.

TC : Traitement (thermique) Court.

B19' : Phase martensitique des alliages NiTi.

B2 : Phase austénitique des alliages NiTi.

Phase R : Phase martensitique intermédiaire apparaissant dans certains alliages NiTi.

$\alpha''$  : Phase martensitique induite sous contrainte des alliages de titane  $\beta$  métastable.

$\alpha$  : Phase cristallographique du titane pur stable à basse température.

$\beta$  : Phase cristallographique du titane pur stable à haute température et phase austénitique des alliages de titane  $\beta$  métastable.

$\omega$  : Phase oméga, pouvant apparaître dans les alliages  $\beta$  métastable.

As, Af, Ms, Mf : Températures de transformation martensitique. Respectivement température de début de transformation de la martensite en austénite, température de fin de transformation de la martensite en austénite, température de début de transformation de l'austénite en martensite et température de fin de transformation de l'austénite en martensite.

$\varepsilon$  : Déformation exprimée en %.

$\sigma$  : Contrainte exprimée en MPa.

DRX : Diffraction des Rayons X.

EBSA : Electron Backscattered Diffraction.

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MET : Microscope Electronique en Transmission.

SIM : Stress Induced Martensitic transformation



# Table des matières

Introduction .....	1
Chapitre I Etude bibliographique .....	5
I. Les matériaux pour applications biomédicales.....	7
II. La superélasticité et l'effet mémoire de forme .....	11
III. Intermétallique Ni-Ti .....	17
IV. Titane et alliages .....	28
V. Alliages $\beta$ métastable .....	35
VI. Conclusion.....	41
Chapitre II Méthodes et procédures expérimentales.....	43
I. Elaboration et traitements thermomécaniques .....	45
II. Caractérisation microstructurale.....	49
III. Essais de traction conventionnels et cycliques.....	52
IV. Essais <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron .....	54
V. Essais de fatigue .....	57
VI. Essais sur prototypes .....	61
VII. Conclusion.....	65
Chapitre III Etat métallurgique et mécanique des alliages étudiés.....	67
I. Introduction.....	69
II. Les différents états des alliages étudiés .....	70
III. Caractérisations microstructurales .....	71
IV. Caractérisations mécaniques .....	78
V. Relations microstructure-superélasticité .....	84
VI. Conclusion.....	86
Chapitre IV Etude <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron de la transformation martensitique sous contrainte .....	89
I. Introduction.....	91
II. Alliage NiTi.....	92
III. Alliages $\beta$ métastable Beta III .....	100
IV. Alliages $\beta$ métastable originaux .....	110
V. Discussion.....	115
VI. Conclusion.....	118

Chapitre V : Evaluation de la durée de vie en fonctionnement : des essais de fatigue au prototypage .....	121
I.    Introduction.....	123
II.   Essais de stabilité cyclique et de fatigue .....	124
III.  Essais sur prototypes de lime endodontique .....	137
IV.  Conclusion.....	152
Conclusion générale .....	155
Tableau de synthèse des caractéristiques mécaniques .....	161
Références .....	163

# Introduction

Les dispositifs médicaux existent depuis l'antiquité, ils sont destinés à remplacer une fonction, un tissu ou un organe, ou sont simplement des outils destinés à être utilisés au contact des tissus biologiques pendant un acte médical. Les matériaux employés pour la fabrication de ces dispositifs ont toujours été au cœur des innovations et de l'amélioration des traitements médicaux. De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de matériaux métalliques, telles que les applications cardiovasculaires, orthopédiques ou dentaires. Les alliages actuellement utilisés sont principalement l'acier inoxydable, les alliages chrome-cobalt, le titane et ses alliages, notamment les alliages Ti-6Al-4V et NiTi. Si la bonne résistance à la corrosion de ces alliages est un argument en faveur de la compatibilité chimique, une partie de leurs éléments sont maintenant reconnus potentiellement toxiques (Al, V, Cr, Ni). D'autre part, leurs propriétés mécaniques ne sont pas toujours adaptées au tissu hôte. La conséquence est que cela peut mener à de nombreuses complications médicales comme des incompatibilités chimiques (cytotoxicité, métallose, allergies...) ou mécaniques (stress shielding, débris...).

Le NiTi (ou Nitinol) est utilisé en particulier pour la réalisation de nombreux dispositifs médicaux comme les arcs orthodontiques, les stents, les cathéters et les agrafes d'ostéosynthèse. Cette utilisation découle de ses propriétés originales de superélasticité ou d'effet mémoire de forme. En effet, la superélasticité, due à une transformation martensitique induite par la contrainte, permet une déformation recouvrable bien supérieure à ce qui peut être obtenu à partir d'un alliage conventionnel.

La lime endodontique est un dispositif médical qui sera au cœur de ce travail de thèse. Cet instrument dentaire est utilisé lors d'un traitement endodontique : quand une dent cariée est trop dégradée il est nécessaire d'effectuer une pulpectomie, c'est à dire retirer les tissus organiques des canaux dentaires en vue de devitaliser la dent. Afin d'éviter toute infection ultérieure, les canaux radiculaires sont nettoyés et mis en forme avant d'être comblés. Les premiers instruments de préparation canalaire ont été créés en 1838 par Edward Maynard. Il crée le premier tire-nerf en faisant des encoches sur un fil de fer utilisé pour fabriquer les ressorts de montre. Il crée aussi les premières limes endodontiques en taillant des cordes de piano pour obtenir des fils à section triangulaire ou carrée, puis en les vrillant afin de créer un pas de vis.

Depuis, les matériaux et techniques ont bien évolué et les limes endodontiques actuelles sont fabriquées en acier inoxydable dans le cas des limes manuelles et en Nitinol dans le cas des limes montées sur moteur (appelé contre angle). La superélasticité de l'alliage permet alors l'utilisation des limes dans des canaux dentaires parfois très coudés. Grâce au design et aux travaux sur les matériaux, les procédures de mise en forme et de nettoyage canalaire sont de plus en plus sûres et rapides. Toutefois, l'utilisation du Nitinol est controversée pour les

applications médicales du fait de la mauvaise réputation du nickel, considéré selon certaines études comme un élément très allergisant et/ou toxique pour l'organisme. De plus, bien que présentant d'excellentes propriétés de superélasticité, le Nitinol est un alliage intermétallique, qui présente un comportement fragile et est difficile à mettre en forme. Mais le Nitinol est pour le moment le seul alliage superélastique utilisé en endodontie. Ainsi, le développement de nouveaux alliages à base titane, superélastiques et biocompatibles représente un réel intérêt pour cette application.

Pour les applications biomédicales, de nombreuses recherches visent actuellement à développer des matériaux spécifiquement désignés et dont les propriétés chimiques et mécaniques sont adaptées à l'utilisation (bas module d'élasticité pour une prothèse orthopédique par exemple). Ces dernières années, les alliages de titane  $\beta$  métastable constitués exclusivement d'éléments biocompatibles sont des candidats de plus en plus prometteurs pour le domaine biomédical. En effet, pouvant être entièrement composés d'éléments non-toxiques, présentant un module d'élasticité beaucoup plus proche de celui de l'os et pouvant présenter des propriétés de superélasticité ou à mémoire de forme, ils peuvent répondre à beaucoup de problèmes rencontrés avec les matériaux utilisés dans le secteur médical. De nombreux alliages de titane  $\beta$  métastable biocompatibles ont été développés notamment au Japon, aux USA et en Chine et les alliages Ti-Nb-X, Ti-Ta-Nb et Ti-Mo ont été amplement étudiés au laboratoire Rennais ISCR CM.

Cependant, ces alliages arrivent rarement jusqu'à la commercialisation, ce qui prive les patients de solutions adaptées, notamment dans les cas d'allergies au nickel. Cet état de fait est principalement dû à une législation nécessitant beaucoup de tests avant la commercialisation d'implants, ce qui implique un projet long et coûteux pour une entreprise. Un outil endodontique n'ayant pas pour objectif d'être implanté, il entre dans la classe II des dispositifs médicaux, ce qui implique moins de démarches nécessaires au marquage CE et à la mise sur le marché. Les exigences évoluant constamment, il est avisé d'effectuer des recherches sur des matériaux constitués d'éléments biocompatibles avant que les législations mettent un frein à l'utilisation des éléments réputés toxiques ou allergènes.

La présente thèse s'inscrit dans le cadre d'un contrat Cifre co-signé par l'INSA de Rennes et l'entreprise Micro-Méga, fabricant de dispositifs médicaux destinés à la chirurgie dentaire. Son principal but est d'étudier la capacité de différents alliages de titane  $\beta$  métastable biocompatibles à être utilisés dans la fabrication de limes endodontiques en complément de l'utilisation des limes en acier et en NiTi. Cette étude consiste en une caractérisation poussée des alliages et l'évaluation pratique de prototypes fabriqués dans ces alliages. Tous les résultats sur les nouveaux alliages testés sont systématiquement comparés à ceux du Nitinol.

Trois types d'alliages ont été étudiés : le NiTi utilisé dans la fabrication des limes actuelles, un alliage de titane  $\beta$  métastable disponible commercialement, le Beta III, et des alliages de titane  $\beta$  métastable originaux élaborés au laboratoire Rennais, le Ti2448 et le Ti2334. L'alliage Beta III de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (mass. %) est disponible industriellement sous forme de fil en quantité adaptée à la production et son utilisation permettrait une

commercialisation rapide et à moindre coût. Néanmoins, il présente une superélasticité limitée en regard de celle observée chez le second groupe d'alliages. Les alliages Ti2448 et Ti2334, de composition respectivement Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass. %) et Ti-23Hf-3Mo-4Sn (at. %), sont élaborés au laboratoire et présentent une très bonne superélasticité. Ils sont obtenus sous forme de lingots et l'obtention de fils a été l'objet d'une collaboration avec la société AMF (spécialisée dans la mise en forme du Nitinol) qui a nécessité une longue mise au point de la procédure d'extrusion/tréfilage.

Dans cette étude, l'influence de la composition chimique et des traitements thermomécaniques sur les propriétés mécaniques a été étudiée, ainsi que la transformation martensitique, responsable du comportement superélastique. La transformation martensitique sous contrainte et son caractère réversible ont été étudiés plus en détails par une analyse *in situ* sous rayonnement synchrotron. Comme il s'agit aussi d'éviter la rupture intempestive des limes dans le canal dentaire pendant l'utilisation, une durée de vie élevée avant rupture en chargement cyclique est nécessaire. Cette constatation m'a menée à étudier le comportement des alliages en fatigue. Un des objectifs importants de ce travail était d'obtenir des prototypes de limes avec ces nouveaux alliages, ce qui a été effectué. Leur comportement une fois taillés en prototypes a été évalué avec l'équipement et les procédures de l'entreprise.

La présentation de ce travail est organisée en cinq chapitres.

Un premier chapitre aborde une revue de la littérature portant sur le domaine endodontique et les alliages de cette étude. Après une description détaillée de la superélasticité et la transformation de phase qui en est responsable, les propriétés générales et particularités des alliages de titane  $\beta$  métastable et du NiTi seront abordées.

Les méthodes et procédures expérimentales utilisées au cours de cette thèse sont détaillées dans le chapitre II. Sont notamment développées les techniques de caractérisations structurale et mécanique ainsi que les essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron, les essais de fatigue et les essais sur prototypes.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude de l'état métallurgique et des propriétés mécaniques des alliages. Les résultats obtenus nous permettront notamment de constater les particularités de chaque famille d'alliage, caractériser l'effet des traitements thermiques et classer les alliages selon leurs propriétés mécaniques et métallurgiques.

Dans un quatrième chapitre, les résultats d'essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron, qui ont été réalisés à l'ESRF, seront présentés. Ces essais permettent de caractériser plus précisément la transformation martensitique induite par la contrainte, son caractère réversible et l'effet de la composition et de l'état métallurgique sur la superélasticité. Une séquence de déformation précise sera également obtenue pour les tous les alliages de cette étude.

Le cinquième et dernier chapitre s'intéresse plus particulièrement à la durée de vie des différents alliages en fonctionnement. Il est composé d'une étude de la stabilité de la réponse

mécanique sous sollicitation cyclique, suivie de l'évaluation de la tenue en fatigue oligocyclique contrôlée en déformation. Enfin, une caractérisation de prototypes élaborés à Micro-Méga conclue ce chapitre.

Après une conclusion générale synthétisant les principaux résultats de cette étude, quelques perspectives à ce travail seront envisagées.

# Chapitre I Etude bibliographique

Chapitre I Etude bibliographique .....	5
I. Les matériaux pour applications biomédicales.....	7
1. Généralités.....	7
2. Domaine endodontique.....	8
3. Contexte de la thèse .....	10
II. La superélasticité et l'effet mémoire de forme.....	11
1. Transformation martensitique.....	11
i. Notions de variantes et d'autoaccommodation.....	11
ii. Températures de transformation.....	13
2. La transformation martensitique sous contrainte et la superélasticité....	14
3. Effet mémoire de forme.....	15
III. Intermétallique Ni-Ti .....	17
1. Phases.....	17
2. Phase B2 .....	19
i. Structure cristallographique de la phase B2.....	19
ii. Morphologie de l'austénite B2 .....	19
3. Martensite B19' .....	20
i. Structure cristallographique de la phase B19' .....	20
ii. Correspondance des cristallographies B2-B19' .....	21
iii. Morphologie de B19' .....	22
4. Phase R.....	22
i. Structure cristallographique de la phase R .....	23
ii. Correspondance entre la phase R et l'austénite B2 .....	23
iii. Morphologie phase R .....	23
5. La transformation martensitique dans les alliages Nitinol .....	24

i.	Influence de la composition et des traitements thermomécaniques .....	26
ii.	Limites à l'utilisation du Nitinol.....	27
IV.	Titane et alliages .....	28
1.	Phases stables du titane pur.....	28
2.	Influence des éléments d'addition .....	30
3.	Classification des alliages.....	32
i.	Les alliages $\alpha$ .....	33
ii.	Les alliages $\alpha$ - $\beta$ .....	33
iii.	Les alliages $\beta$ .....	34
V.	Alliages $\beta$ métastable.....	35
1.	La phase martensitique $\alpha''$ .....	35
i.	Structure cristallographique.....	36
ii.	Relation d'orientation de la phase $\alpha''$ et $\beta$ .....	36
iii.	Morphologie de la martensite $\alpha''$ .....	37
2.	Les phases $\omega$ .....	38
i.	La phase oméga athermique.....	38
ii.	Phase oméga isotherme.....	39
3.	Transformation martensitique dans les alliages $\beta$ métastable.....	39
VI.	Conclusion .....	41

# I. Les matériaux pour applications biomédicales

## 1. Généralités

Défini lors de la conférence de Chester de la Société Européenne des Biomatériaux en 1985, un biomatériau est un matériau d'origine naturelle ou artificielle, utilisé dans l'élaboration de dispositifs médicaux destinés à être mis en contact avec des tissus biologiques (*Williams 1985*).

Le champ d'application des biomatériaux couvre de nombreux domaines tels que l'ophtalmologie, l'odontologie, l'endodontie, la chirurgie orthopédique et spinale, la cardiologie... Les biomatériaux peuvent être des métaux, des polymères, des céramiques ou des matériaux composites, ils sont utilisés pour remplacer ou restaurer la structure biologique perdue ou endommagée afin de restaurer sa fonction. Dans le domaine des implants ou outils pour le médical, on dit d'un matériau qu'il est biocompatible lorsqu'il est capable de remplir sa fonction sans effets adverses sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner (*Williams 1985*). Dans le cas d'un alliage métallique, les principaux facteurs qui doivent être étudiés sont la microstructure, les propriétés de surface et la tenue en corrosion ainsi que le profil de relargage ionique en conditions d'utilisation (*Williams 2008*). Quelques exemples de dispositifs médicaux fabriqués au moins en partie avec des alliages de titane sont montrés Figure 1.

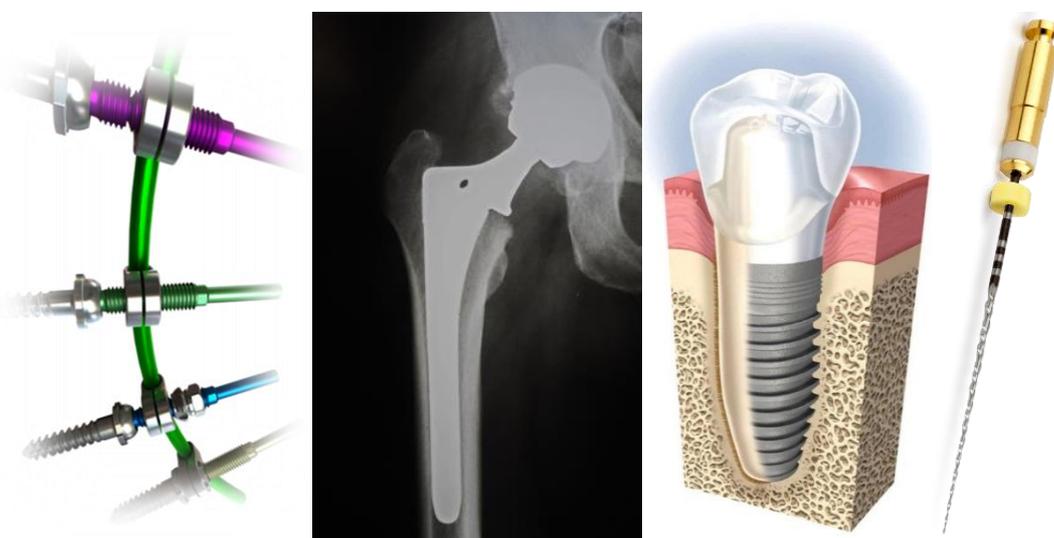


Figure 1 : Exemples de dispositifs médicaux implants rachidiens, prothèse de hanche, implant dentaire, lime endodontique.

Selon les applications des propriétés spécifiques sont demandées au matériau. Dans le cas d'une prothèse de hanche par exemple, le matériau utilisé doit avoir une bonne tenue mécanique dans le temps et être biocompatible chimiquement et mécaniquement. La prothèse doit pouvoir être fixée à l'os tout en évitant le phénomène de stress shielding (affaiblissement de l'os fémoral

entourant la prothèse dû à une trop grande différence de module d'élasticité). Ainsi le métal utilisé pour la fabrication de la tige fémorale doit présenter une bonne résistance mécanique tout en possédant un faible module d'Young, sa surface peut être poreuse tout en présentant une bonne résistance à la corrosion, à la fatigue et à l'usure (débris irritants ou toxiques).

Ces exigences peuvent être regroupées sous les termes de biointégration et de biofonctionnalité, désignant respectivement l'aptitude du matériau à être colonisé par les tissus et sa capacité à remplir sa fonction au sein du tissu sans l'endommager.

Les outils médicaux, comme ceux utilisés dans les traitements endodontiques par exemple, n'ont pas vocation à maintenir un contact prolongé avec le tissu vivant. Cependant, dans le cas des limes endodontiques, des débris de frottement et même des parties d'outils cassées peuvent demeurer dans le système canalaire, mieux vaut alors que le matériau soit constitué d'éléments biocompatibles.

## 2. Domaine endodontique

L'endodontie, du grec *éndon*, intérieur et *odóntos*, dent, est la discipline de l'odontologie qui traite de l'intérieur de la dent. Selon la Haute Autorité de Santé un traitement endodontique est indiqué dans le cas d'une pulpite irréversible, pulpe nécrosée ou parodontite apicale. Ces traitements permettent d'enlever la matière organique infectée, c'est-à-dire de dévitaliser la dent.

Un traitement endodontique consiste toujours en une séquence de plusieurs étapes alternant irrigation et passage de différentes limes endodontiques en rotation continue ou manuelles afin d'assurer la préparation du système canalaire. La tendance actuelle des fabricants de limes endodontiques est de proposer des formes de limes complexes pour réduire le nombre de ces étapes. Un exemple de protocole d'utilisation de la lime unique de mise en forme canalaire One Shape est présenté Figure 2.

Ce protocole comprend les étapes suivantes :

- La cavité d'accès aux canaux endodontiques est créée puis les limes de cathétérisme (limes K et One G) sont utilisées par le dentiste pour appréhender la forme du canal et la longueur de travail (LT, désignée WL Figure 2) et permettre une première préparation du canal.

- Le canal est ensuite mis en forme en utilisant plusieurs limes endodontiques ou, dans le cas de la One Shape, une seule lime montée sur un moteur en rotation continue dont l'avancée dans le canal se fait par étapes successives (première préparation 2/3 de la longueur de travail, seconde LT-3 mm, puis LT). Chaque étape de la séquence est suivie d'une irrigation afin de nettoyer et stériliser le canal.

- Le canal mis en forme est ensuite obturé grâce à des pointes (gutta, résine, polymères) et la dent est reconstituée par obturation coronaire ou reconstitution prothétique afin d'éviter la recolonisation bactérienne du système canalaire.

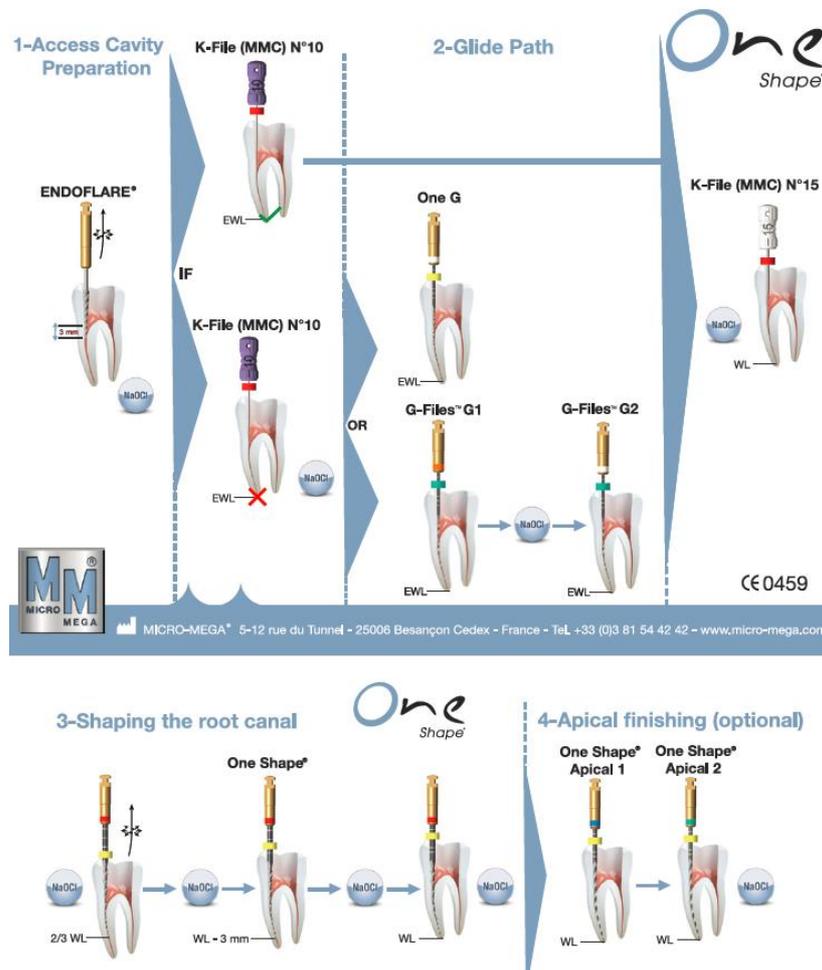


Figure 2 : Extrait de la plaquette Micro-Méga solution globale One Shape, les limes ayant un manche métallique peuvent être utilisées en rotation continue, les limes ayant un manche polymère sont des limes manuelles.

Les limes endodontiques en rotation continue fabriquées en Nitinol sont utilisées depuis les 30 dernières années, remplaçant graduellement les limes en acier inoxydable, car elles possèdent une flexibilité supérieure et de meilleures performances dans le traitement et la préparation du canal (Kell 2009).

La superélasticité (ou pseudoélasticité) que montre le Nitinol, c'est-à-dire une élasticité bien supérieure à celle des alliages conventionnels (due à une transformation de phase comme cela sera expliqué au chapitre suivant), permet de suivre les canaux dentaires courbés et de tourner à grande vitesse dans ces canaux plus facilement que dans le cas des instruments en acier inoxydables (Walia 1988). Les limes Nitinol ont de plus montré une meilleure efficacité dans l'enlèvement des tissus infectés et la protection de la structure de la dent que les limes en acier (Kell 2009, Schafer 2008).

### 3. Contexte de la thèse

Bien que présentant de meilleures performances générales que les aciers, la fracture intempestive d'instruments fabriqués en Nitinol et utilisés en rotation continue a été rapportée. Celle-ci est généralement due à deux causes différentes : la fracture causée par la torsion et la fracture causée par la fatigue en flexion (*Grande 2006*).

La fracture en torsion apparaît quand l'instrument se bloque dans le canal dentaire alors que le moteur continue de l'entraîner en rotation (*Parashos 2004, Kim 2015*). Quelques moteurs préviennent ces accidents et des sécurités peuvent éviter la rupture en torsion avec des fonctions qui stoppent le moteur et effectuent un retour en arrière dans le cas de blocage de la lime.

D'autres fractures sont causées par la fatigue du métal en flexion (*Peter 2004*). En effet, la lime utilisée en rotation continue tourne dans le canal, ce qui génère des contraintes variables qui conduisent à la fatigue cyclique de l'instrument (*Plotino 2010*).

Les limes en acier présentent des signes visibles de fatigue (dégradation, déformation plastique) ce qui permet d'éviter la rupture intempestive mais le caractère fragile des limes en Nitinol rend la prédiction de la rupture difficile (pas de signe de fatigue, de déformation plastique). C'est pourquoi les limes en Nitinol présentent un plus grand risque de fracture à l'intérieur du canal dentaire pendant l'utilisation clinique que les instruments présentant plus de ductilité (*Montalvao 2014, Oiknine 2007*).

Ainsi, le Nitinol est un alliage adapté à l'application endodontique grâce à sa superélasticité mais présente des ruptures intempestives, difficilement prédictibles. De plus sa haute teneur en nickel, un élément réputé allergène (*Thyssen 2011*), en fait un alliage controversé dans l'utilisation médicale.

Cependant, de nouveaux alliages de titanes constitués uniquement à partir d'éléments biocompatibles sont actuellement en plein développement. Ces alliages par un contrôle de la composition et des traitements thermomécaniques peuvent eux aussi montrer un comportement superélastique grâce à leur caractère métastable qui autorise une transformation martensitique sous l'effet d'une contrainte (*Gloriant 2006, Ramarolahy 2012, Yang 2015, brevet FR1160281 déposé en 2011*). De plus, ces alliages de titane de types  $\beta$  métastable sont plus faciles à mettre en forme grâce à une meilleure déformabilité à froid et une bonne usinabilité, ce qui permet une mise en forme plus aisée des dispositifs complexes. La déformation plastique importante que possèdent ces alliages permet ainsi d'anticiper la rupture plus aisément que dans le cas du Nitinol (*Kuroda 1998, Bertrand 2010, Laheurte 2010, Sun 2013, Gordin 2014, Yang 2015*).

Dans la suite de ce chapitre les mécanismes qui sont à l'origine de la superélasticité seront décrits. Quelques notions à propos du titane et de ses alliages seront développées, ainsi que les phases du Nitinol et des alliages  $\beta$  métastable et les particularités de la transformation martensitique se produisant dans ces deux types d'alliages.

## II. La superélasticité et l'effet mémoire de forme

La superélasticité (ou pseudoélasticité) est la capacité d'un matériau à se déformer de manière élastique (réversible) de manière bien plus élevée qu'un matériau conventionnel comme l'acier par exemple. Deux phases sont alors en jeu dans le cas d'un alliage superélastique idéal : l'austénite à température ambiante et sans contrainte extérieure appliquée et la martensite, fruit d'une transformation displacive réversible induite par une contrainte. Bien que les familles d'alliages de Nitinol et de titane  $\beta$  métastable possèdent des phases différentes, les principes généraux de la transformation martensitique responsable de la superélasticité sont les mêmes. Les deux systèmes et leurs différences seront développés au cours de ce chapitre.

### 1. Transformation martensitique

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

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 nommée ainsi en référence à la transformation martensitique des aciers (*Wechsler 1953*). Cette transformation du premier ordre se fait à l'état solide par un déplacement coopératif des atomes sur des distances inférieures aux distances interatomiques et sans phénomène de diffusion. Les phases mère (austénite) et fille (martensite) de même composition chimique coexistent pendant la transformation. La transformation martensitique peut être induite thermiquement ou sous l'effet d'une contrainte mécanique appliquée.

Le changement de structure cristalline engendre une modification de volume très faible de la maille cristalline due à une déformation homogène qui s'effectue selon un plan et une direction bien définis, le plan d'habitats ou d'accolement qui appartient aux deux phases et est invariant en dimension et en orientation (Figure 3).

Pour un monocristal d'austénite, plusieurs variantes de martensites peuvent apparaître au refroidissement. Ces variantes correspondent à des cisaillements et à des plans d'habitats d'orientations différents mais sont équivalentes d'un point de vue cristallographique et énergétique (*Patoor 1994*). En l'absence de contrainte, les variantes se forment de façon équiprobable et s'alternent de façon à minimiser la déformation macroscopique et les contraintes internes pendant la transformation, on parle alors de martensite autoaccommodante (Figure 4).

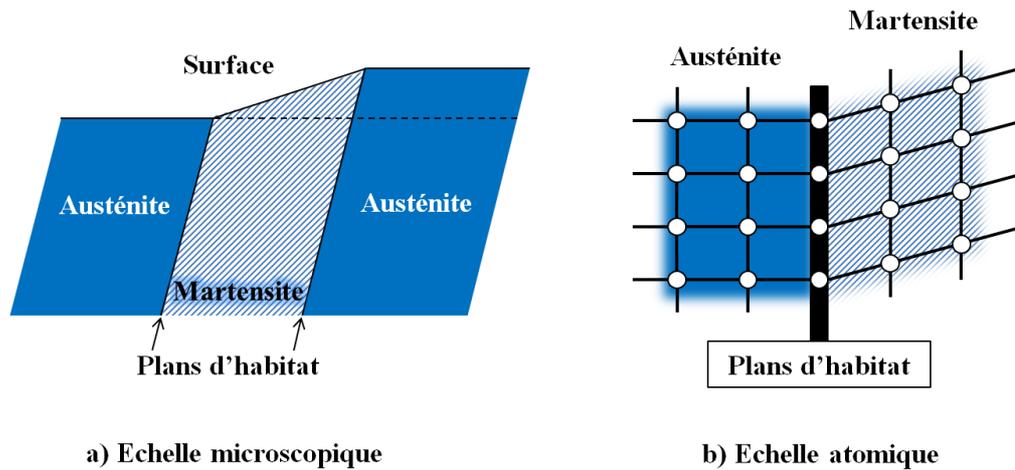


Figure 3 : Représentation schématique du plan d'habitat entre les phases austénitiques et martensitiques : (a) échelle microscopique, (b) échelle atomique (Bataillard 1996).

Si une contrainte est appliquée sur une martensite autoaccommodée les variantes favorablement orientées par rapport au chargement vont croître au détriment des variantes moins favorablement orientées. On parle de réorientation de la martensite autoaccommodée. (Figure 4).

Il est à noter que si un cristal d'austénite peut se transformer en plusieurs variantes de martensite, il existe un unique chemin de transformation de la martensite en austénite, quelle que soit la variante, la transformation inverse restaure le cristal d'austénite dans sa configuration initiale. C'est ce mécanisme qui est à l'origine de l'effet mémoire de forme.

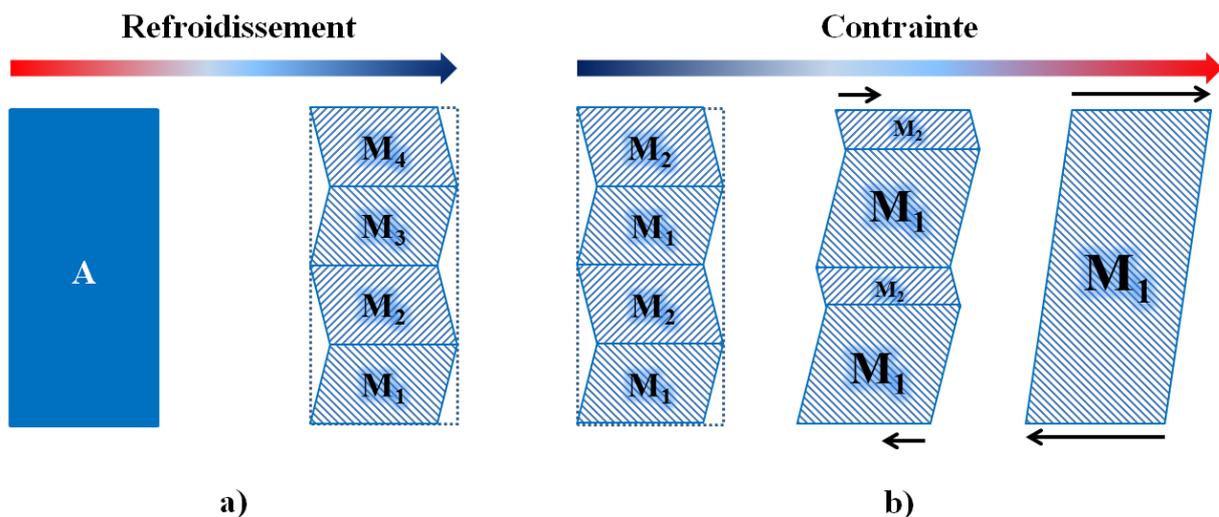


Figure 4 : Schéma des mécanismes de déformation lors de la transformation directe : (a) en martensite autoaccommodée sans contrainte, et (b) en martensite réorientée. Une martensite orientée peut être formée en favorisant certaines variantes par le biais d'une contrainte (interne ou externe) pendant la transformation.

## ii. Températures de transformation

La transformation martensitique induite par la température est caractérisée par quatre températures :  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ . Au cours du refroidissement, la transformation martensitique débute à la température  $M_s$  (Martensite start) et se termine à la température  $M_f$  (Martensite finish). Au chauffage, la transformation inverse se produit. Elle commence à la température  $A_s$  (Austenite start) et se termine à la température  $A_f$  (Austenite finish). Les deux phases coexistent entre les températures de début et de fin de transformation (Figure 5). On verra par la suite que dans le cas des alliages nickel-titane des phases martensitiques intermédiaires peuvent apparaître (Olbricht 2013).

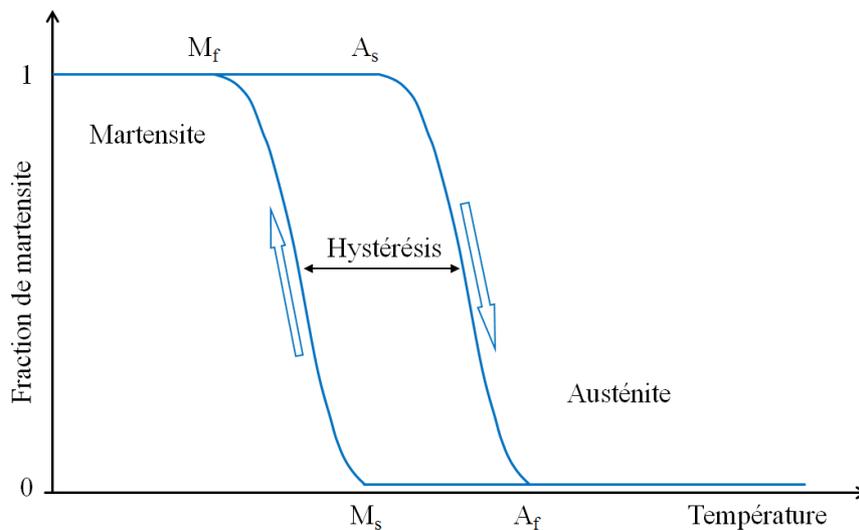


Figure 5 : Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

Lors de la transformation, on observe un effet thermoélastique : une certaine quantité d'énergie élastique est stockée au cours du refroidissement dans l'intervalle de température  $M_s$ - $M_f$  et est restituée au chauffage dans l'intervalle  $A_s$ - $A_f$ .

Les différences entre  $M_f$  et  $A_s$  et entre  $M_s$  et  $A_f$  sont à l'origine d'une hystérésis (énergie dissipée pendant la transformation). L'aire de cette hystérésis est liée à l'énergie mécanique mise en jeu par la formation de la martensite et à l'énergie d'interface entre la phase mère et la phase fille (respectivement austénite et martensite) (Philibert 2002).

Dans le cas où l'aire de l'hystérésis est grande ( $A_s - M_s > 100^\circ\text{C}$ ) l'énergie mécanique en jeu est importante, les interfaces sont peu mobiles et la transformation se fait par germination plutôt que par croissance. C'est notamment le cas des aciers. Dans le cas où cette aire est faible ( $A_s - M_s < 10^\circ\text{C}$ ) les interfaces sont très mobiles et la transformation se fait par croissance des aiguilles de martensite existantes (ou diminution de ces aiguilles dans le cas de la transformation inverse). Lorsque les interfaces sont très mobiles, la transformation est de type thermoélastique et c'est dans ce cas qu'il est possible d'obtenir l'effet superélastique ou mémoire de forme.

## 2. La transformation martensitique sous contrainte et la superélasticité

Une variation de température peut induire une transformation martensitique, il est cependant possible de faire apparaître cette transformation à une température supérieure à la température martensite start ( $M_s$ ) par l'application d'une contrainte.

L'application d'une contrainte va augmenter la température de transformation du matériau, on peut définir une température  $M_s(\sigma)$  qui est la température de début de transformation martensitique quand la contrainte  $\sigma$  est appliquée. Un alliage superélastique est donc sujet à une transformation martensitique thermoélastique sous contrainte.

Prenons le cas d'un alliage idéal à une température  $T > A_f$  et sans contrainte appliquée l'alliage est entièrement austénitique. Au cours d'un essai de traction, le matériau va passer par différentes étapes comme montré sur la Figure 6.

1. L'austénite (A) se déforme de manière élastique sous la contrainte dans un premier temps.
2. Puis, la contrainte atteint une valeur critique,  $\sigma_{SIM}$ , à partir de laquelle l'austénite subit une transformation martensitique induite par la contrainte (SIM pour « Stress-Induced Martensitic » transformation). Cette transformation se traduit par l'existence d'un plateau en contrainte sur la courbe de traction.
3. A la fin du plateau, le matériau est composé de martensite (M) orientée qui se déforme élastiquement. Si la contrainte appliquée augmente le matériau se déformera alors plastiquement.
4. Si l'essai est interrompu avant la déformation plastique et que le matériau est déchargé on observe d'abord le retour élastique de la martensite.
5. A partir d'une certaine contrainte de décharge, la martensite n'est plus stable et la transformation inverse qui restaure la microstructure austénitique débute jusqu'à retrouver l'austénite initiale et un recouvrement complet de la déformation appliquée.

Ici encore, on observe que la contrainte nécessaire à la transformation A vers M et celle nécessaire à la transformation M vers A ne sont pas identiques, ce qui induit une hystérésis caractéristique des alliages superélastiques et dont l'aire traduit la quantité d'énergie dissipée pendant le cycle de transformation induite sous contrainte.

Dans le domaine de l'instrumentation endodontique, la plupart des limes sont superélastiques (One Shape, Hero Shaper...), mais certaines limes en Nitinol sont initialement martensitiques (HyFlex CM, Typhoon™ Infinite Flex (*Shen 2011a*)). Celles-ci vont alors être

déformées par l'utilisation dans le canal dentaire et exploitent l'effet mémoire de forme afin de revenir à leur forme initiale après un traitement de stérilisation.

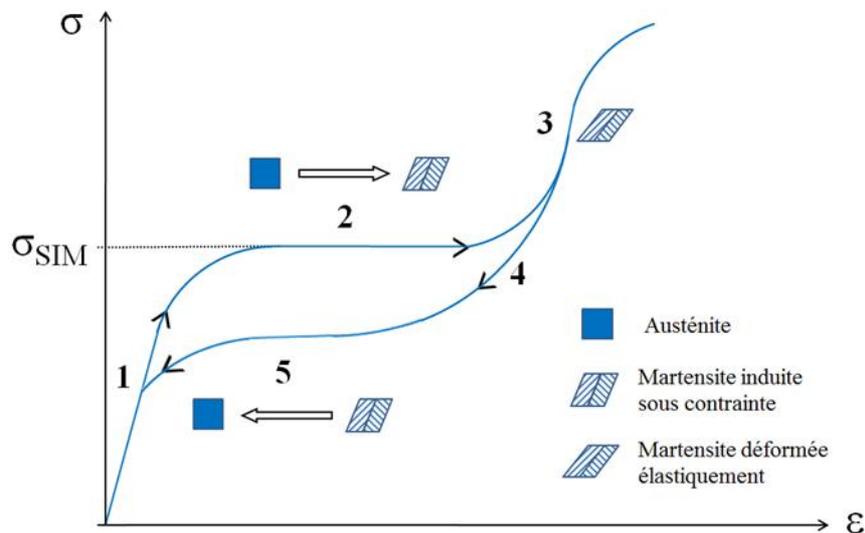


Figure 6 : Courbe contrainte-déformation d'un échantillon superélastique ( $T \geq A_f$ ) (Chopra 2002).

### 3. Effet mémoire de forme

Comme montré sur la Figure 7, les comportements mémoire de forme ou superélastique d'un alliage dépendent de la température à laquelle celui-ci est sollicité : si  $T > A_f$  le comportement est superélastique et si  $T < M_f$  l'alliage est mémoire de forme (Miyazaki 1981, Barbarino 2014). Un alliage à mémoire de forme idéal est donc initialement composé de martensite autoaccommodée formée lors du refroidissement à  $T < M_f$ .

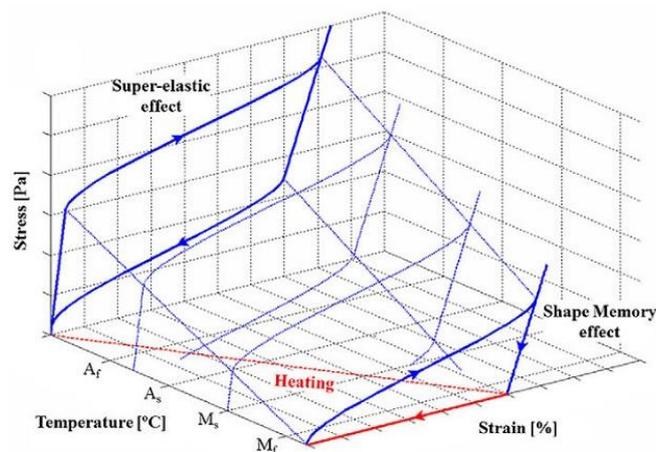


Figure 7 : Courbes contrainte déformation d'un alliage présentant une transformation martensitique thermoélastique en fonction de la température. Si  $T > A_f$  le comportement est superélastique et si  $T < M_f$  l'alliage est mémoire de forme (Barbarino 2014).

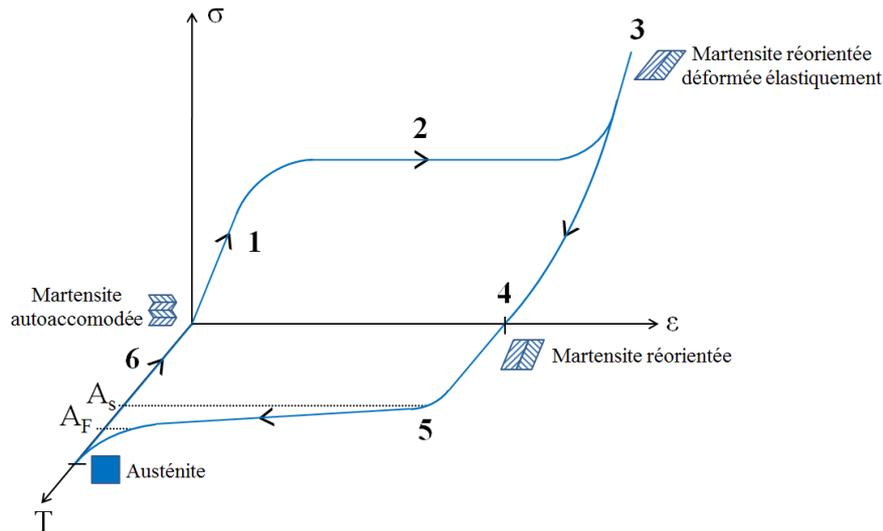


Figure 8 : Cycle thermomécanique caractéristique d'un alliage mémoire de forme.

Si cet alliage est soumis à un effort de traction les étapes de la déformation seront différentes de celles observées dans l'alliage superélastique comme montré Figure 8 :

1. La martensite autoaccommodée se déforme de manière élastique.
2. Une contrainte suffisante permet de déplacer les interfaces entre variantes de martensite, de façon à faire croître les variantes orientées favorablement pour accommoder la déformation. On obtient alors de la martensite réorientée. Ce phénomène se traduit également par la présence d'un plateau en contrainte.
3. La martensite réorientée est ensuite déformée élastiquement (puis plastiquement si la contrainte appliquée est trop élevée).
4. Si la contrainte est relâchée on observe dans un premier temps le retour élastique de la martensite mais, due à la faible mobilité des interfaces entre variantes, une déformation résiduelle importante subsiste.
5. La déformation résiduelle peut être recouverte par un traitement thermique au-dessus de la température  $A_f$ . La martensite orientée est donc entièrement transformée en austénite, ce qui permet un recouvrement total de la déformation du fait de la correspondance des réseaux (*Saburi 1981*).
6. Quand le matériau est refroidit l'austénite se transforme en martensite autoaccommodée donc sans changement de forme.

Un effet mémoire de forme double sens peut être obtenu. L'alliage est éduqué par traitement thermomécanique en lui imposant une forme à haute et basse température. Il pourra par la suite prendre de manière réversible sa forme haute température ou sa forme basse température (actuateurs) (*Wang 2011*).

### III. Intermétallique Ni-Ti

Le Nitinol ou NiTi est un alliage quasi-équiatomique de nickel et de titane, découvert par William J. Buehler (U.S. Naval Ordnance Laboratory) en 1959 puis développé par W.J. Buehler et F.E. Wang, son nom vient de l'acronyme de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory (*Buehler 1963a, 1963b, 1968, 1969*).

Ses propriétés sont très liées à sa composition exacte et aux traitements thermomécaniques utilisés pour sa mise en forme. Le Nitinol présente de très intéressantes caractéristiques notamment des capacités d'amortissement importantes, une nature amagnétique et une basse densité qui en font un alliage intéressant pour l'aéronautique (*Jackson 1972*).

Cet alliage est également utilisé dans le médical grâce à ses très bonnes propriétés de superélasticité ou de mémoire de forme qui permettent notamment des actes chirurgicaux mini-invasifs (*Duerig 1999*). Ces propriétés sont dues à une transformation de phase entre la phase austénitique B2 et la phase martensitique B19', ce mécanisme sera étudié par la suite. Cependant la présence de nickel allergène et la tendance à une rupture intempestive sont des facteurs limitants qui seront discutés dans ce manuscrit.

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

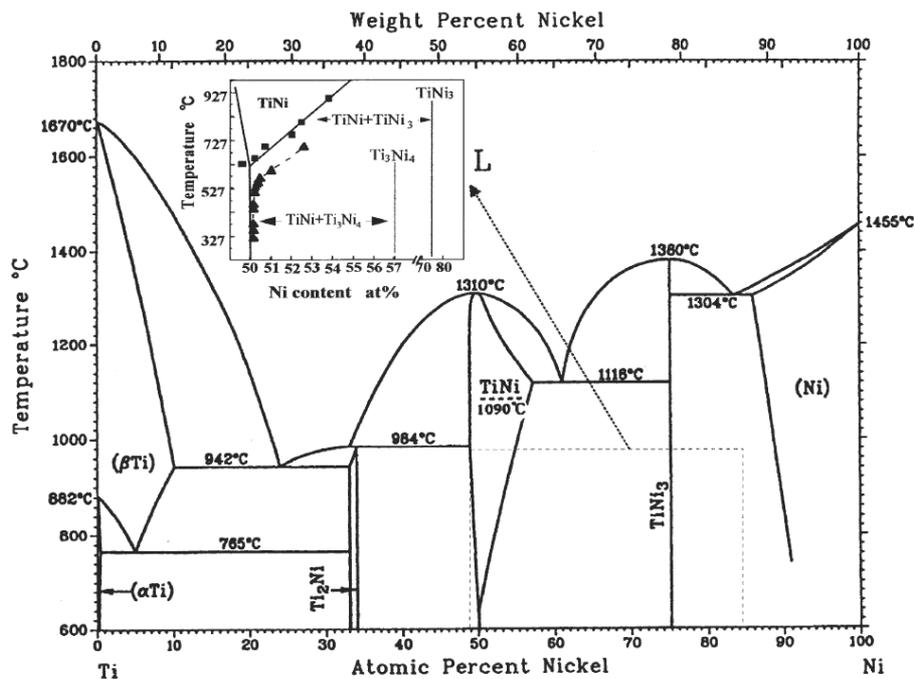


Figure 9: Diagramme de phase du système Nitinol (*Massalski 1986, 1990, Otsuka 2002*).

Le diagramme de phase du Nitinol (Figure 9) montre qu'il peut se former des précipités comme le  $Ti_2Ni$  dans le cas d'un alliage riche en Ti et des précipités  $TiNi_3$ ,  $Ti_2Ni_3$  ou encore  $Ni_4Ti_3$  dans le cas d'un alliage riche en Ni. L'effet de ces précipités a été observé sur le comportement mécanique, sur le comportement superélastique et l'effet mémoire de forme, ils peuvent notamment favoriser l'apparition de phases martensitiques intermédiaires (*Saburi 1968, Miyazaki 1982*). Par exemple, le  $Ti_3Ni_4$  est un précipité cohérent avec la matrice B2, il induit des déformations locales de la structure cristallographique (*Takadi 1986*) ce qui peut permettre d'améliorer les propriétés superélastiques et de favoriser la formation d'une phase R intermédiaire.

Les phases pouvant apparaître dans un alliage de Nitinol proche de la composition équiatomique sont référencées dans le Tableau 1. Par la suite la phase austénitique B2 ainsi que les phases martensitiques R et B19' seront détaillées.

Tableau 1 : description des phases pouvant être observées dans le Nitinol équiatomique.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille	références
$Ti_2Ni$	Cubique $Fd\bar{3}m$	$a = 1,132 \text{ nm}$	(Mueller 1963)
$TiNi_3$	hexagonal $P6_3/mmc$	$a = 0,51010 \text{ nm}$ $c = 0,83067 \text{ nm}$	(Luan 1996, Taylor 1950)
$Ti_3Ni_4$	Rhomboédrique $R3$	$a = 0,670 \text{ nm}$ $\alpha = 113,8^\circ$	(Nishida 1986, Saburi 1986, Tadaki 1986, Nishida 1984)
$Ti_2Ni_3$	Basse $T^\circ C$ orthorhombique $Bbmm$	$a = 0,4398 \text{ nm}$ $b = 0,4370 \text{ nm}$ $c = 1,3544 \text{ nm (298K)}$	Précipité apparait lors de recuits (Hara 1997)
	Haute $T^\circ C$ tétragonal $I4/mmm$	$a = 0,3095$ $c = 1,3585 \text{ nm (373K)}$	(Hara 1997)
$NiTi$	B2 Cubique $Pm\bar{3}m$	$a = 0,3015 \text{ nm à}$ température ambiante	(Philip 1957)
	B19' monoclinique $P2_1/m$	$a = 0,2898 \text{ nm}$ $b = 0,4108 \text{ nm}$ $c = 0,4646 \text{ nm}$ $\beta = 97,78^\circ$	(Hehemann 1971, Michal 1981, Kudoh 1985)
	Phase R Trigonale $P\bar{3}$	$a = 0,7338 \text{ nm}$ $c = 0,5283 \text{ nm}$	(Sitepu 2003, Schryvers 2002, Hara 1997, Khalil-Allafi 2004)
	B19 orthorhombique $Pmmb$	$a = 0,2881 \text{ nm}$ $b = 0,4279 \text{ nm}$ $c = 0,4514 \text{ nm}$	(Saburi 1986, 1989)

## 2. Phase B2

La phase austénitique des alliages à base de Nitinol présente une structure cristallographique de type B2 (groupe d'espace n°221,  $Pm\bar{3}m$ ). Contrairement aux alliages de titane  $\beta$  métastable vus précédemment, il s'agit d'une phase thermodynamiquement plus stable qui peut être obtenue aussi bien par trempe que par refroidissement lent jusqu'à température ambiante. Une transformation de phase apparaît à 1090°C entre la structure BCC stable à haute température et la structure B2. La phase B2 n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique.

### i. Structure cristallographique de la phase B2

La phase B2 est ordonnée chimiquement et peut être décrite comme une structure cubique centrée ordonnée (Figure 10). La position des atomes dans la maille est alors la suivante :



Le paramètre  $a$  de l'austénite B2 est d'environ 0,301nm et varie selon la composition (*Qin 2015, Philip 1957, Sittner 2003*).

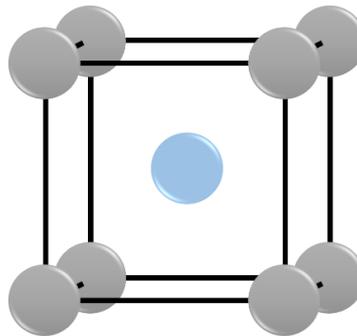


Figure 10 : Structure B2 (Ti en gris et Ni en bleu).

### ii. Morphologie de l'austénite B2

L'image MET Figure 11 montre l'austénite après un laminage et un traitement thermique de recristallisation, on observe une microstructure de grains équiaxes avec peu d'influence de la direction de laminage (*Schaffer 2009*).

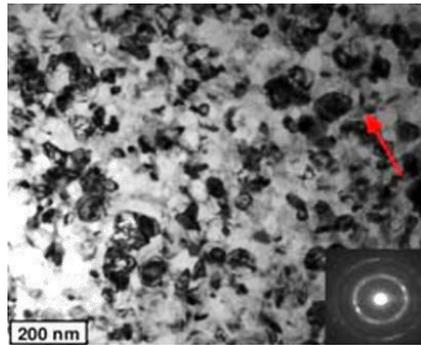


Figure 11 : Image MET de l'austénite B2, les grains mesurent environ 50nm, la flèche rouge indique la direction de laminage (Schaffer 2009).

### 3. Martensite B19'

La phase martensitique B19' qui est observée dans les alliages Nitinol peut être stable à température ambiante ou être induite par une variation de température ou de contrainte à partir de la phase mère B2. Cette phase est de structure monoclinique (groupe d'espace n°11,  $P2_1/m$ ) (Buhner 1983, Kudoh 1985).

#### i. Structure cristallographique de la phase B19'

Les paramètres de maille varient en fonction de la composition autour de valeurs données dans le Tableau 2. La position des atomes dans la maille est donnée Tableau 3 et représentée Figure 12.

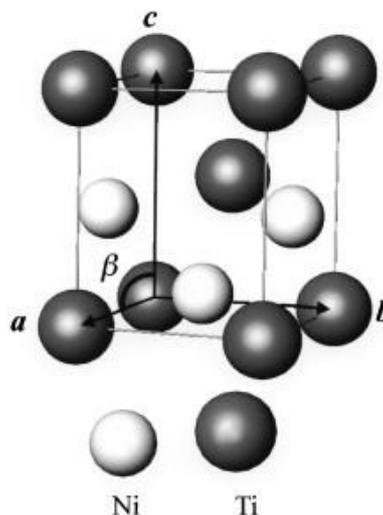


Figure 12 : Structure de la phase martensitique B19'.

Tableau 2 : Paramètres de maille de la phase B19' (Prokoshkin 2004).

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
2,910	4,660	4,110	98,00

Tableau 3 : position des atomes de Ti et de Ni dans la maille B19'.

Élément	Coordonnées atomiques selon Kudoh et al. (1985)
Ti	0 ; 0 ; 0 0,1648 ; 1/2 ; 0,5672
Ni	0,6196 ; 0 ; 0,4588 0,5452 ; 1/2 ; 0,1084

## ii. Correspondance des cristallographies B2-B19'

Sur la Figure 13a, quatre mailles de la phase B2 sont représentées ce qui permet de tracer en traits épais une maille tétragonale.

Cette maille tétragonale est répétée en pointillés sur la Figure 13b. Pendant la transformation, le vecteur  $[\bar{1} 00]$  de la maille mère devient le vecteur  $\mathbf{a}$  de la maille de B19', le vecteur  $[01\bar{1}]$  devient le vecteur  $\mathbf{b}$  et  $[0\bar{1}\bar{1}]$  devient le vecteur  $\mathbf{c}$ .

Un cisaillement permet ensuite d'augmenter l'angle beta de  $90^\circ$  à  $96-98^\circ$  pour obtenir la maille monoclinique, représentée en gras sur la Figure 13b. Toutes ces étapes ont lieu de manière simultanée au cours de la transformation displacive (Otsuka 2005).

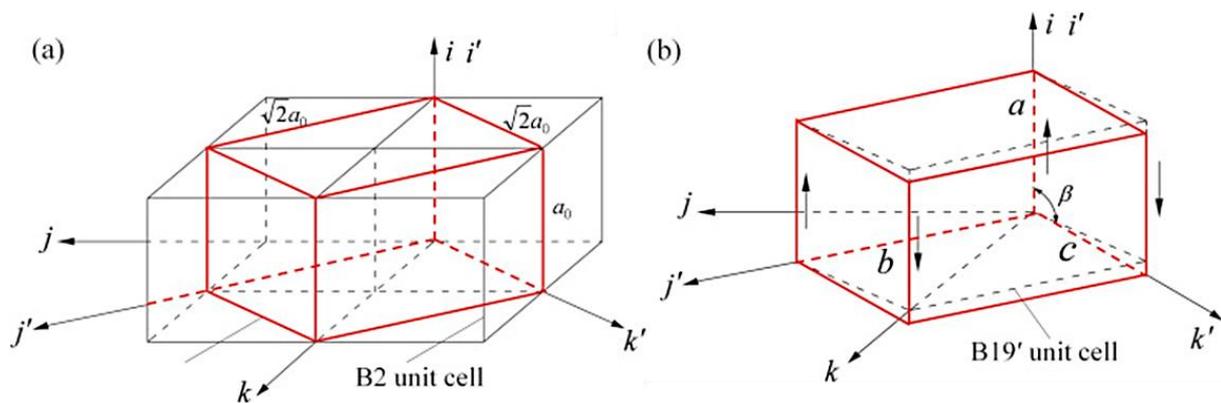


Figure 13 : (a) quatre mailles B2 permettant de tracer une maille selon les directions  $i', j', k'$  (b) correspondance entre la maille intermédiaire obtenue en a) et la maille B19',  $i, j, k$  correspondent à l'austénite,  $i', j', k'$  correspondent à la martensite (Lai 2015).

La martensite B19' peut se former à partir de B2 en plusieurs variantes qui sont listées dans le Tableau 4 (Matsumoto 2005).

Tableau 4 Correspondances cristallographiques entre  $B2(p)$  et les variantes de  $B19'(m)$ .

Variants	$[100]_m$	$[010]_m$	$[001]_m$
1	$[100]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
1'	$[\bar{1}00]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
2	$[100]_p$	$[0\bar{1}1]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
2'	$[\bar{1}00]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
3	$[010]_p$	$[101]_p$	$[10\bar{1}]_p$
3'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$	$[\bar{1}01]_p$
4	$[010]_p$	$[10\bar{1}]_p$	$[\bar{1}01]_p$
4'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}01]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
5	$[001]_p$	$[110]_p$	$[\bar{1}10]_p$
5'	$[00\bar{1}]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}10]_p$
6	$[001]_p$	$[\bar{1}10]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$
6'	$[00\bar{1}]_p$	$[1\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$

### iii. Morphologie de $B19'$

Comme montré Figure 11 (morphologie de  $B2$ ), la martensite  $B19'$  se forme sous contrainte sous forme d'aiguilles. La martensite formée pendant un refroidissement sera autoaccommodée, les variantes se formant de façon à conserver le volume et la forme du matériau. La morphologie typique observée au MET est présentée sur la Figure 14.

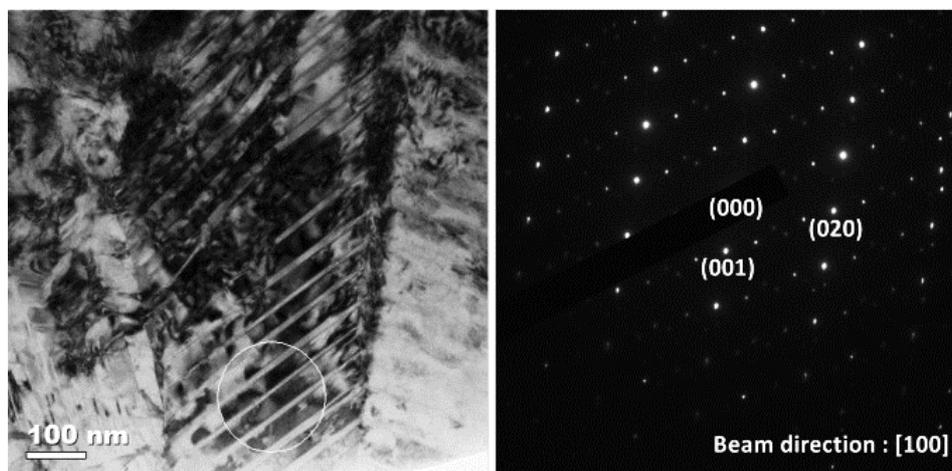


Figure 14 : Microstructure en champ clair et cliché de diffraction de la martensite autoaccommodée dans un alliage de NiTi (Tadayyon 2016).

## 4. Phase R

Dans certains cas, la transformation martensitique  $B2 \rightarrow B19'$  peut être précédée d'une transformation de phase martensitique intermédiaire, qui conduit à la formation d'une phase appelée phase R. Elle possède une structure hexagonale qui résulte d'une déformation rhomboédrique du réseau cubique de la phase austénitique  $B2$  (Otsuka 1990).

### i. Structure cristallographique de la phase R

La question se pose encore quant au groupe d'espace de la phase R. Jansen et Sitepu ont déterminé deux groupes d'espace possibles : les groupes P3 et  $P\bar{3}$  (Hara 1997, Jansen 1998, Sitepu 2003). Le groupe d'espace  $P\bar{3}$  (n°147) est actuellement le plus admis, les paramètres de maille obtenus dans la littérature sont  $a = 0,73535$  nm,  $c = 0,52582$  nm et  $\alpha = 89,57$  (Goryczka 2000, Jansen 1998, Sittner 2006).

### ii. Correspondance entre la phase R et l'austénite B2

La correspondance de la phase B2 avec la phase R est représentée Figure 15. La phase R peut se former à partir de la phase B2 selon quatre variantes. Les correspondances de mailles avec la phase B2 sont décrites dans le Tableau 5.

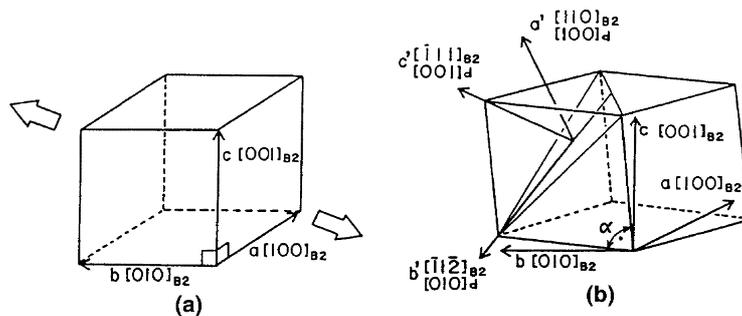


Figure 15 : Relation cristallographique entre la phase B2 (a) et la phase R (b), les axes  $a'$ ,  $b'$  et  $c'$  représentent les principaux axes de cette déformation de la matrice (Miyazaki 1988).

Tableau 5 : Correspondance entre la maille B2 et les variantes de phase R (Miyazaki 1988)

Variante	$[100]_R$	$[010]_R$	$[001]_R$
A	$[\bar{1} 00]_{B2}$	$[001]_{B2}$	$[010]_{B2}$
B	$[100]_{B2}$	$[010]_{B2}$	$[001]_{B2}$
C	$[\bar{1} 00]_{B2}$	$[0\bar{1} 0]_{B2}$	$[001]_{B2}$
D	$[\bar{1} 00]_{B2}$	$[010]_{B2}$	$[00\bar{1}]_{B2}$

### iii. Morphologie de la phase R

La phase R peut être observée en microscopie optique, comme montré Figure 16 son apparition crée une morphologie de surface de l'échantillon décrite par le terme « herringbone » dans la littérature (Otsuka 2005).

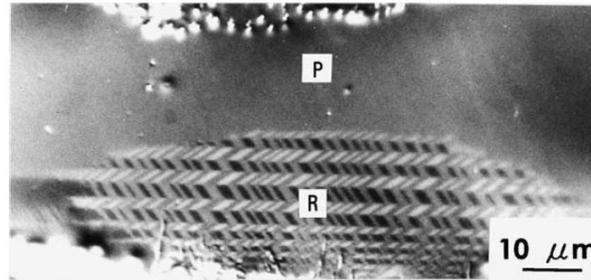


Figure 16 : Observation au microscope optique de la transformation B2-R pour l'alliage Ti-48,2Ni (% at.) P : phase mère B2, R : phase R (Fukuda 1992).

## 5. La transformation martensitique dans les alliages Nitinol

Comme évoqué précédemment, une transformation martensitique peut-être induite thermiquement ou sous l'effet d'une contrainte à partir de l'austénite dans le Nitinol. L'austénite est la phase B2 et la phase martensitique la plus courante est la phase B19'. Cependant d'autres phases martensitiques peuvent apparaître dans le Nitinol, en fonction de sa composition et des traitements thermomécaniques.

Comme le montre la Figure 17 ces phases martensitiques intermédiaires sont la phase B19, et la phase R (Ortin 1988), la phase B19 n'ayant pas été observée dans cette étude, seuls les cas de la transformation directe (B2→B19') et celle mettant en jeu la phase intermédiaire R (B2→R→B19') seront développés.

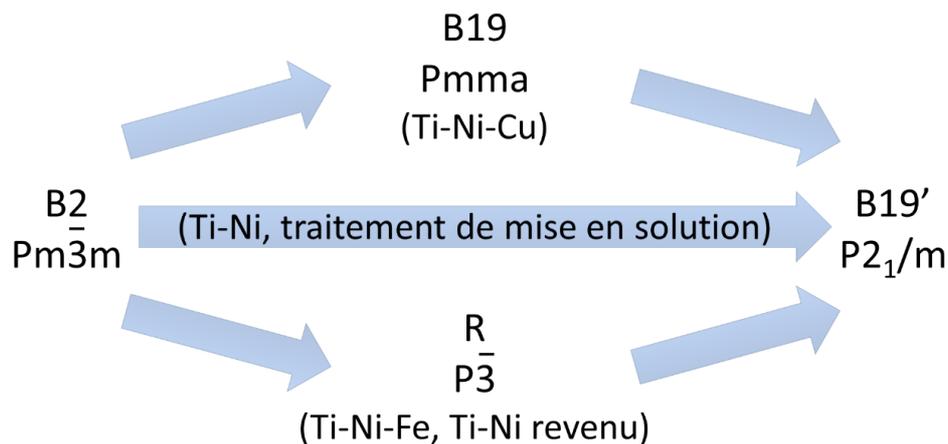


Figure 17 : Chemins de transformation martensitique observés dans les alliages base Nitinol (Barsch 1999, Otsuka 2005).

Otsuka et Duerig (Duerig 2015, Otsuka 2005) proposent une explication d'ordre thermodynamique pour comprendre l'existence d'une phase intermédiaire. Ils expliquent que la nature cherche à réduire l'énergie et favorisera les structures de plus faible entropie. L'austénite, cubique, possède une entropie relativement élevée par rapport à la martensite

monoclinique B19' ou à la phase R. Ainsi en refroidissant (ou sous l'influence d'une contrainte) l'austénite est de plus en plus instable et une des phases martensitiques va devenir énergétiquement plus stable. La première phase à être formée dépend des conditions thermodynamiques et cinétiques. La phase B19' est plus stable thermodynamiquement mais la phase R se forme plus rapidement à partir de la phase austénitique que B19' (cinétique de transformation) et pourra se former de façon intermédiaire avant la phase B19'.

Selon sa composition et les traitements thermomécaniques subi, quand un alliage de Nitinol est soumis à des variations de température plusieurs cas peuvent apparaître : la transformation directe  $B2 \rightarrow B19'$  sans phase R (courant dans les alliages recuits), la transformation  $B2 \rightarrow R$  sans apparition de B19' (l'ajout de Fe, Co peut supprimer B19'), la transformation symétrique par étapes  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  au refroidissement et  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  au chauffage, la transformation asymétrique :  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  au refroidissement et  $B19' \rightarrow B2$  au chauffage (dû aux domaines de stabilité des différentes phases). La Figure 18 présente le cas d'une transformation symétrique  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ , en (a) sont représentées les énergies libre des phases B2, R et B19' en fonction de la température. Chaque phase présente un minimum d'énergie sur une plage de température.

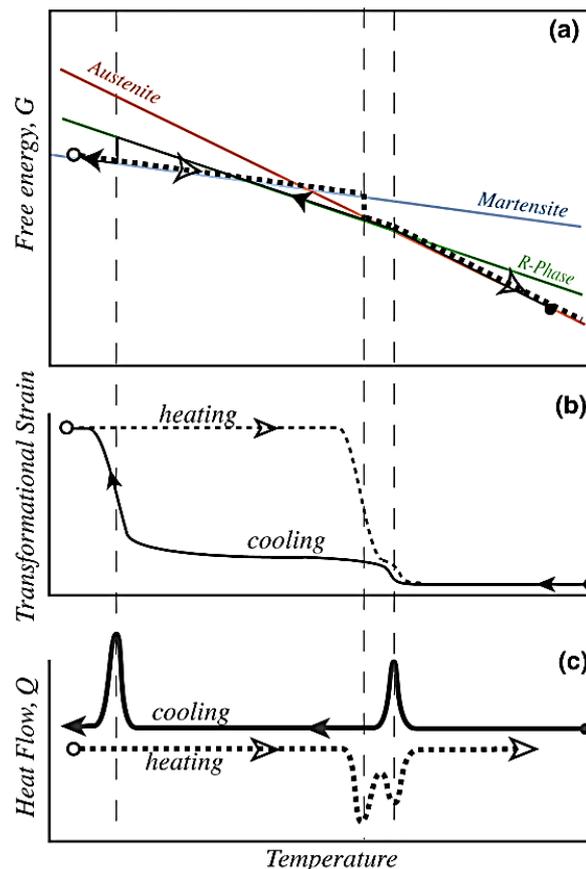


Figure 18 : Illustration de la transformation symétrique, chacune des phases a un domaine de stabilité et la phase R est observée au refroidissement comme au chauffage. (a) schéma des courbes d'énergie libre avec en trait continu le chemin au refroidissement et en pointillé celui au chauffage. (b) schéma de la réponse correspondante en déformation due à la transformation et (c) courbe de DSC correspondante (Duerig 2015).

Etudions le cas du refroidissement (en trait continu sur la Figure 18). L'alliage est austénitique jusqu'à ce que l'énergie libre de la phase R devienne inférieure à celle de l'austénite, l'alliage change alors immédiatement de phase, ce qui s'observe Figure 18 (b) et (c) sur la courbe DSC. Si la température continue de descendre, la martensite B19' va présenter une énergie libre inférieure à celle de la phase R. Cependant la transition  $R \rightarrow B19'$  n'a pas lieu immédiatement, comme cela est illustré sur la Figure 18 : il y a un décalage en température entre le croisement des courbes d'énergies libres de R et B19' et le pic correspondant en DSC.

Durant le chauffage, ce même phénomène peut être observé avec une transition  $B19' \rightarrow R$  décalée et une transition  $R \rightarrow B2$  très rapide. La transformation  $B2 \rightarrow R$  apparaît dès que l'énergie libre de la phase R est inférieure à celle de l'austénite mais, dans le cas  $R \rightarrow B19'$ , cette transition est différée. C'est notamment ce qui explique que la transformation  $B2 \rightarrow R$  présente une hystérésis en température moins importante que celle de la martensite, comme on peut le voir sur la courbe DSC modèle Figure 18c.

Une différence à noter entre ces deux phases martensitiques du Nitinol est aussi la nature homogène de la transformation  $B2 \rightarrow R$  (Shaw 1997, Olbricht 2011) tandis que la transformation  $B2 \rightarrow B19'$  est connue pour être localisée et se propage de façon similaire aux bandes de Lüders (Miyazaki 1981), ce comportement est illustré Figure 19.

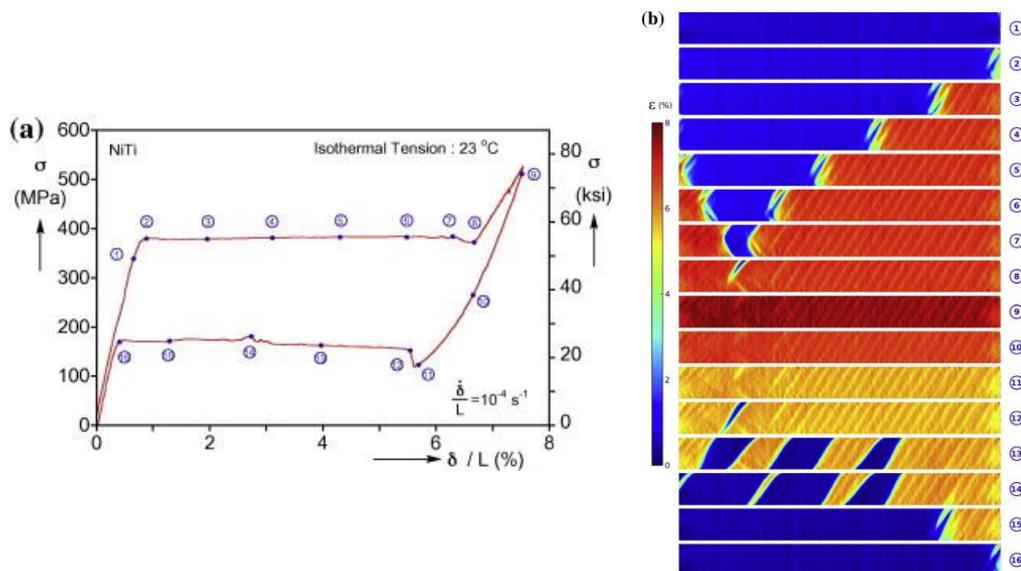


Figure 19 : a) Courbe de traction d'un alliage NiTi à chaque numéro correspond une image de l'éprouvette en b) ces images de l'éprouvette obtenues par corrélation d'image montrent les inhomogénéités de déformation qui apparaissent dans une éprouvette de NiTi (Bechle 2014).

### i. Influence de la composition et des traitements thermomécaniques

Le comportement du Nitinol montre une forte dépendance à la composition (teneur en Ni, ajout d'éléments tels que Fe, Cu...) (Honma 1979). L'exemple de la Figure 20 montre

clairement l'influence de la teneur en Ni sur la température de transformation martensitique.

Les traitements thermomécaniques peuvent aussi modifier drastiquement les propriétés d'un alliage, par exemple par la précipitation de  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  qui pourra notamment induire des inhomogénéités de composition et de contrainte autour des précipités cohérents avec la matrice, modifiant le comportement superélastique de l'alliage (*Bataillard 1995, 1998, Khalil-Allafi 2002, Favier 1993, Pelton 2000*).

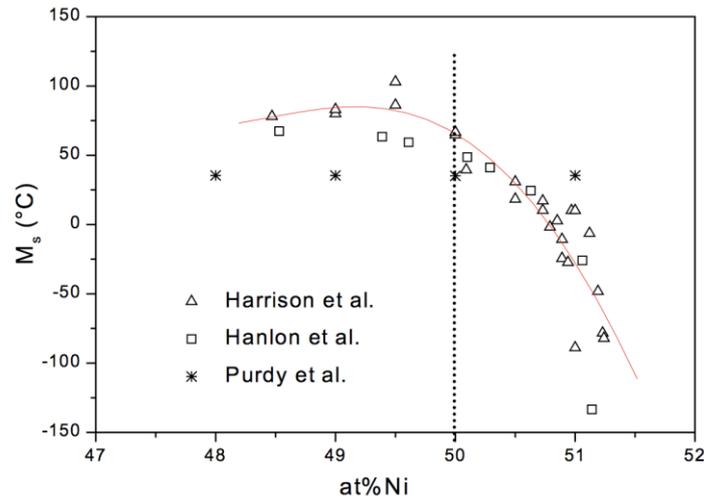


Figure 20 : Evolution de la température de transformation  $M_s$  en fonction de la teneur en Ni (*Duerig 1990*).

## ii. Limites à l'utilisation du Nitinol

Les alliages de Nitinol présentent des propriétés mécaniques très intéressantes mais leur mise en forme n'est pas aisée. En effet les alliages de Nitinol présentent peu de déformation plastique et leurs propriétés sont très sujettes aux variations de composition ou de traitement thermomécanique (*Delobelle 2016*). Les stries dues à l'usinage sont des initiations de fissures qui nuisent à la durée de vie du matériau.

De plus, la haute teneur en nickel (élément très allergène) rend l'utilisation de ce matériau controversé dans les applications médicales (*Shabalovskaya 2014*). En effet, certaines études montrent que le nickel se décompose sélectivement ce qui peut mener à une toxicité cellulaire ou à des réactions allergiques (*Trépanier 1999, Saxholm 1993, Ratner 2001, Wataha 2001, Ries 2003*). Des études montrent que malgré la couche d'oxyde protectrice, le Nitinol peut être corrodé, créant des dermatoses, des réactions allergiques voire cancérogènes (*Lotkov 2014, Reith 1993, Samitz 1975*).

Il est nécessaire de trouver de nouveaux alliages de titane biocompatibles et capables de compléter ou remplacer le NiTi dans les applications médicales comme l'utilisation endodontique.

## IV. Titane et alliages

Le titane et ses alliages présentent de bonnes caractéristiques mécaniques. Ces alliages légers sont aussi très résistants à la corrosion car ils développent spontanément à leur surface un film d'oxyde fin mais très résistant (*Takadama 2001, Pradhan 2016*). Ils sont donc utilisés pour les applications où la légèreté, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion sont importantes.

Les alliages de titane ont donc été initialement développés pour le secteur aéronautique (corps de l'avion, turbines, rivets...). Grâce à leur résistance à la corrosion ils sont utilisés dans les milieux où d'autres métaux seraient rapidement détériorés, comme l'eau de mer ou les milieux physiologiques.

Il est possible d'élaborer des alliages de titane uniquement constitués d'éléments biocompatibles. Leur résistance à la corrosion leur confère une biocompatibilité qui, couplée à une compatibilité mécanique du fait de leur faible module d'élasticité, en fait des alliages de choix pour les applications biomédicales (prothèse de hanche, dentaire, stent, limes endodontiques...).

### 1. Phases stables du titane pur

Le titane pur présente deux variétés allotropiques : la phase  $\alpha$  stable à basse température et la phase  $\beta$  stable à haute température. La Figure 21 montre leurs structures.

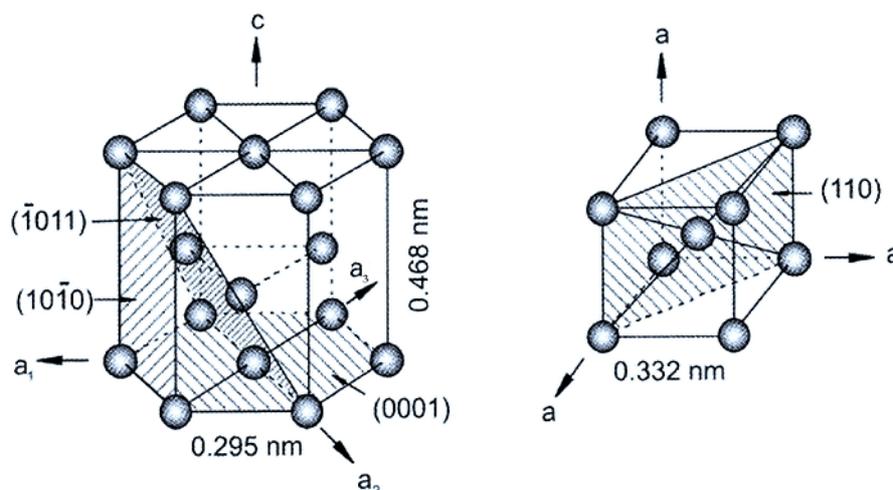


Figure 21 : Structure cristallographique de la phase  $\alpha$  (hexagonale compacte) et  $\beta$  (cubique centrée) du titane (*Lütjering 2007*).

La phase  $\alpha$ , stable à température ambiante, est de structure hexagonale compacte (groupe d'espace n°194  $P6_3/mmc$ ) (Boyer 1994). A température ambiante, ses paramètres de maille sont :

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

Le rapport  $c/a$  est inférieur au rapport théorique d'une structure hexagonale compacte idéale ( $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ ). Sur la Figure 21 sont indiqués les 3 plans les plus denses : le plan basal  $(0001)$ , les plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  et les plans pyramidaux de première espèce  $\{10\bar{1}1\}$ .

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

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

La température de transition allotropique  $\alpha/\beta$  du titane est de  $882^\circ\text{C}$  (transus  $\beta$ ) et sa température de fusion est de  $1670^\circ\text{C}$ . Selon le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium (Burgers 1934), le passage d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte met en œuvre un glissement parallèle aux plans  $\{112\}_\beta$  dans les directions  $\langle 111 \rangle_\beta$  suivi d'un déplacement d'atomes situés dans les plans  $\{011\}_\beta$  adjacents, sur une distance  $1/6 \langle 01\bar{1} \rangle_\beta$ . Cela mène à une réduction de l'angle entre deux directions  $\langle 111 \rangle_\beta$  de  $70,32^\circ$  à  $60^\circ$  (voir Figure 22). Tous ces déplacements étant inférieurs au paramètre de la maille étudiée, le mécanisme de transformation peut être considéré comme martensitique pour le titane pur. Selon les relations d'orientations de Burgers, un cristal cubique centré peut conduire à la formation de 12 variantes.

Les relations d'orientation, entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$  sont alors :

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

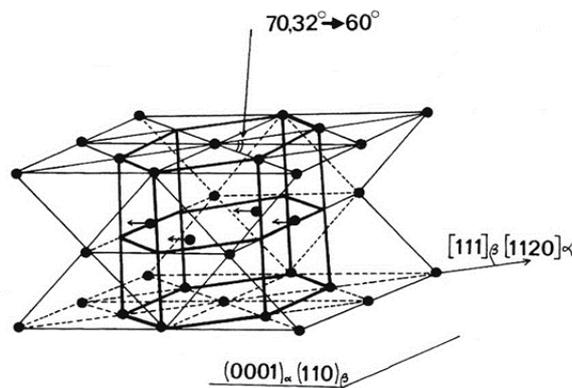


Figure 22: Illustration du mécanisme de Burgers : passage d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte.

## 2. Influence des éléments d'addition

Le titane non allié est utilisé principalement dans les industries aéronautique et chimique. Cependant le titane est un métal de transition et pourra donc former des solutions solides avec l'addition d'éléments en insertion ou en substitution.

Le titane est très sensible à la présence d'impuretés en solution d'insertion (comme par exemple les éléments légers O, H, C et N) qui ont effet néfaste sur la ténacité et la ductilité du titane mais en revanche provoquent un effet durcissant.

Les éléments d'addition peuvent de plus modifier les domaines de stabilité des phases  $\beta$  et  $\alpha$  (et influencer la valeur du transus  $\beta$ ). En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments alphas, bêtas et les éléments neutres aussi décrits Tableau 6 :

→ Les éléments alphas vont étendre le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et augmenter la température du transus  $T_{\beta}$ . Les principaux éléments alphas sont Al, O, N, C et B. La plupart sont des éléments d'insertion grâce à leur faible rayon atomique. Cependant l'aluminium, un des constituants majeurs des alliages de titane commerciaux, forme une solution solide de substitution et permet ainsi un durcissement important de la phase  $\alpha$ . Un équivalent en éléments alphas est proposé par la formule suivante où l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alpha (*Collings 1984, Banerjee 2007*) :

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

([X] représente la fraction en poids des éléments de l'alliage)

→ Les éléments bêtas élargissent le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  et diminuent donc la valeur du transus  $\beta$ . Ils se divisent en deux groupes :

- Les éléments bêtas isomorphes qui sont de structure cubique centrée et sont donc totalement miscibles dans la phase  $\beta$  du titane. C'est le cas des éléments de substitution Mo, V, Nb et Ta.
- Les éléments bêtas eutectoïdes, de structure cristallographique généralement différente qui ne sont que partiellement miscibles dans la phase  $\beta$  du titane. Cela favorise la précipitation de composés intermétalliques (en insertion pour H et en substitution pour Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag et Si).

Le pouvoir bêta des éléments d'addition peut être quantifié en prenant comme référence le molybdène équivalent, selon la formule :

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

→ Les éléments neutres présentent un pouvoir alphasène ou bêtasène très faible. Ils n'ont que peu d'effet sur la valeur des températures de transformation. Les éléments neutres principaux sont Zr, Sn et Hf, qui sont des éléments de substitution dans le titane. Ce caractère neutre ne leur est cependant attribué que s'ils sont présents en faible proportion dans l'alliage. Ces éléments ont de plus une influence sur la cinétique de transformation et permettent la création d'états métastable évoluant plus ou moins rapidement.

Tableau 6 : Influence de différents éléments d'addition sur le diagramme de phases de Ti-A, A représentant un ou plusieurs éléments d'addition de même caractère.

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

### 3. Classification des alliages

La composition et les traitements thermiques subits peuvent induire des microstructures très différentes. Ces microstructures ont une grande influence sur les propriétés mécaniques des alliages de titane et leur mise en forme (Figure 23).

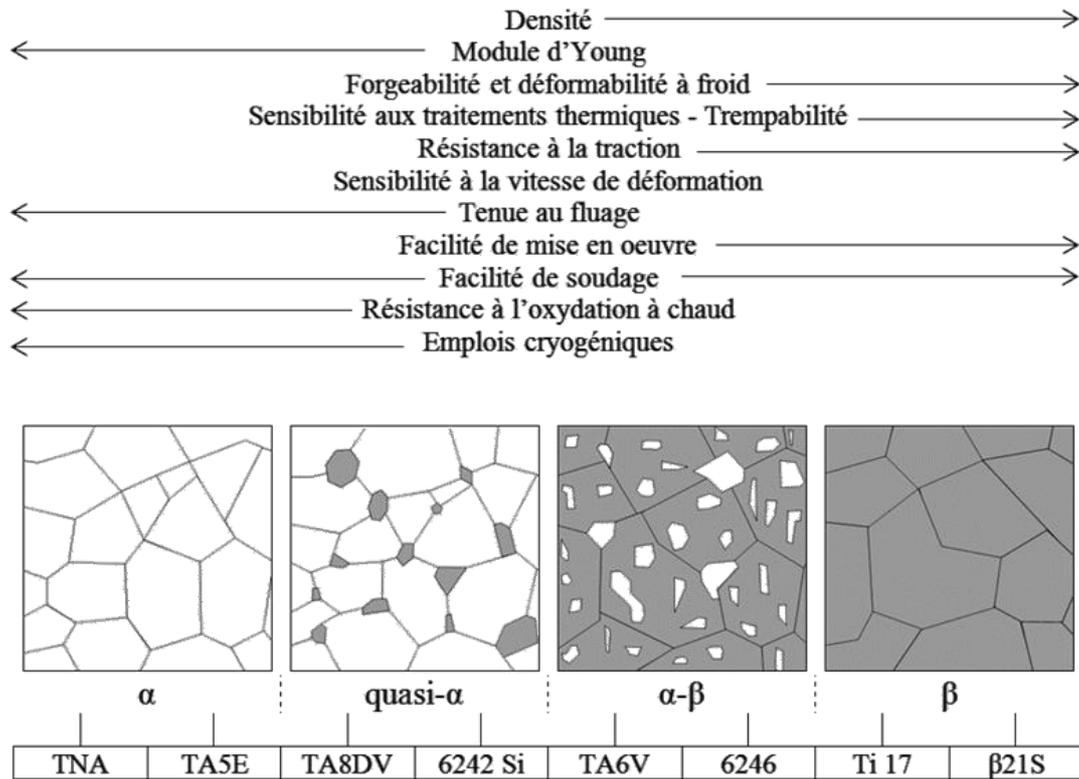


Figure 23 : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure.

Les alliages de titane sont classés en trois grandes catégories, qui sont schématisées sur le diagramme pseudobinaire représenté Figure 24 : les alliages  $\alpha$ , les alliages  $\beta$  et les alliages  $\alpha$ + $\beta$  qui sont composés à température ambiante d'un mélange des deux phases.

Les alliages  $\beta$  stables présentent une microstructure  $\beta$  après refroidissement lent, alors que pour les alliages  $\beta$  métastable, une trempe est nécessaire pour maintenir la phase  $\beta$  à température ambiante et empêcher la formation de phase  $\alpha$  ou de phases hors-équilibre comme les phases  $\omega$ ,  $\alpha''$  ou  $\beta'$  (Margolin 1980).

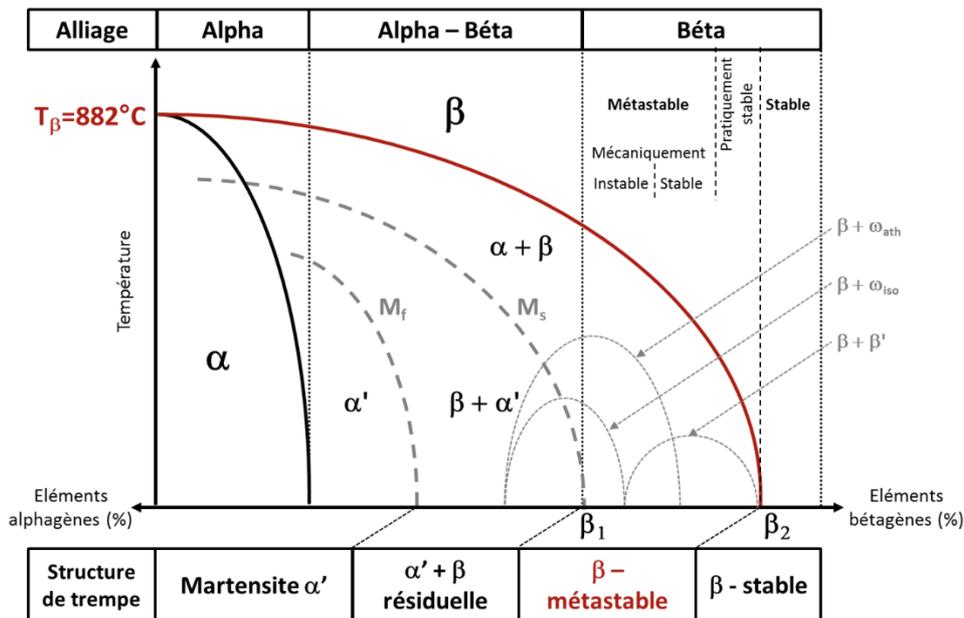


Figure 24 : Diagramme pseudobinaire représentant les alliages obtenus en fonction de la teneur en éléments alphas ou bêtas.

### i. Les alliages $\alpha$

Ces alliages contiennent une grande part d'éléments alphas. Lors d'un refroidissement lent depuis le domaine  $\beta$ , la phase  $\alpha$  germe aux joints de grains puis croît sous forme de lattes ou de plaquettes (Furuhara 1996).

Les alliages dits pseudo- $\alpha$  contiennent en plus des éléments alphas, une faible proportion d'éléments bêtas (environ 1% à 2%) et peuvent contenir entre 5% et 10% de phase  $\beta$ . Dans ces alliages, un traitement de recuit dans le domaine  $\beta$  permet d'obtenir une structure dite «  $\beta$ -transformée » constituée d'une faible quantité de phase  $\beta$  entre les plaquettes  $\alpha$  (Geetha 2009).

Les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par un contrôle de la taille des grains et de la texture. Les principaux avantages de ces alliages sont leur faible densité, une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité.

### ii. Les alliages $\alpha$ - $\beta$

Cette catégorie d'alliages représente la majorité des alliages sur le marché, le plus connu étant le Ti-6Al-4V largement utilisé en aéronautique. Ces alliages contiennent les éléments alphas et bêtas qui permettent d'obtenir un large domaine ( $\alpha$ + $\beta$ ) sur le diagramme de phase. De ce fait, une grande diversité de microstructures peut être obtenue à température

ambiante en fonction de la composition, des traitements thermomécaniques appliqués ainsi que des conditions de refroidissement (*Geetha 2009*).

Pendant un refroidissement lent, la phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  qui germe aux joints de grains de manière hétérogène, puis se propage à l'intérieur des grains  $\beta$  pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement.

Leurs principales propriétés mécaniques sont une bonne ductilité, une bonne usinabilité et une résistance à l'oxydation jusqu'à des températures élevées. Ces alliages sont cependant limités par un faible allongement au fluage, la difficulté de soudage ainsi qu'une trempabilité limitée.

### iii. Les alliages $\beta$

Cette catégorie comprend tous les alliages ayant une teneur en éléments d'addition suffisante pour être placés à droite du point  $\beta_1$  sur la Figure 24 (*Bania 1994*). Il convient de distinguer les alliages  $\beta$  stable situés à droite du point  $\beta_2$  sur la Figure 24 et ceux situés entre les points  $\beta_1$  et  $\beta_2$  pour lesquels une microstructure entièrement  $\beta$  peut être retenue après trempe à partir du domaine  $\beta$ .

Les **alliages  $\beta$  stable** sont des alliages très fortement chargés en éléments bétagènes (teneur  $> \beta_2$  sur la Figure 24), c'est-à-dire une teneur en éléments d'addition supérieure à environ 20%Mo<sub>eq</sub>. Cette teneur en éléments bétagènes confère une grande stabilité thermodynamique à la phase  $\beta$ , quelles que soient les conditions de refroidissement ou les traitements thermiques. Les traitements thermiques ne peuvent pas permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, leur champ d'application est par conséquent très restreint.

Les **alliages  $\beta$  métastable**, sont moins chargés en éléments bétagènes et contiennent une teneur en éléments d'addition aux alentours de 10% Mo<sub>eq</sub>. Cette teneur permet de diminuer le transus  $\beta$  et d'obtenir par une mise en solution dans le domaine  $\beta$  suivie d'une trempe, une microstructure à 100% de phase  $\beta$  à température ambiante. Cependant dans le cas d'un refroidissement lent, l'alliage à l'équilibre thermodynamique sera constitué de phase  $\alpha$  et de phase  $\beta$ . Selon les traitements thermomécaniques appliqués ces alliages peuvent contenir différentes phases hors équilibre comme la phase  $\omega$  ou la martensite  $\alpha''$  qui seront décrites plus en détail dans le paragraphe suivant. Comme nous le verrons, l'apparition de ces phases a un impact important sur les propriétés de l'alliage.

Ces alliages  $\beta$  métastable se subdivisent en deux catégories selon leur composition : les alliages *mécaniquement stables* et les alliages *mécaniquement instables*, comme montré sur la Figure 24. Les alliages mécaniquement instables peuvent subir des transformations de phase martensitique sous l'effet d'une contrainte mécanique, pouvant entraîner des propriétés de superélasticité de certains alliages  $\beta$  métastable.

Les alliages  $\beta$  métastable présentent en général une bonne résistance mécanique, un faible module d'élasticité et une mise en forme aisée. La composition et les traitements thermomécaniques appliqués permettent de modifier la proportion et la morphologie des phases. Ces alliages permettent donc de moduler les caractéristiques mécaniques notamment afin de correspondre aux besoins d'applications diverses comme l'aérospatial, l'automobile, les applications biomédicales (implants, outils...) (*Weiss 1998*). Ce sont ces alliages qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

## V. Alliages $\beta$ métastable

Récemment, des alliages base titane et uniquement composés d'éléments biocompatibles ont été développés au laboratoire (*Bertrand 2010, Laheurte 2010, Ramarolahy 2012, Sun 2013, Gordin 2014, Yang 2015*). Ces alliages soumis à des traitements thermomécaniques adaptés peuvent montrer des propriétés superélastiques ou mémoire de forme.

Les alliages de titane peuvent contenir des phases hors équilibre qui se forment quand l'alliage est soumis, selon sa composition, à une trempe, des traitements de recuit à basse température ou s'il subit des contraintes mécaniques extérieures (*Banerjee 2013*). Lors d'une trempe depuis le domaine  $\beta$  par exemple, les phases  $\omega$  ou  $\alpha''$  peuvent se former. L'apparition de ces phases a alors une grande influence sur les propriétés mécaniques des alliages (résistance en traction, module d'Young, ductilité, superélasticité ou effet mémoire de forme...).

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

Lors d'une trempe depuis le domaine  $\beta$ , la phase  $\beta$  peut se décomposer vers une phase  $\alpha''$  selon une transformation de type martensitique si la teneur en éléments bétagènes est bien choisie. Il est important de noter que cette phase martensitique est très différente de la martensite  $\alpha'$  qui peut se former dans les alliages  $\alpha$  et  $\alpha+\beta$  (*Moffat 1988*), notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, la martensite  $\alpha'$  possède la même structure hexagonale que la phase  $\alpha$  d'équilibre mais de composition chimique identique à celle de la phase haute température  $\beta$ , alors que la phase  $\alpha''$  possède une structure orthorhombique qui sera décrite plus en détail ci-dessous.

Il est également intéressant de noter que cette phase  $\alpha''$  peut aussi être induite par une contrainte externe (SIM pour Stress Induced Martensite). Ainsi, que ce soit à la trempe ou sous contrainte, la phase  $\alpha''$  se forme par transformation martensitique displacive à partir de la phase austénitique  $\beta$ . Cette phase  $\alpha''$  a été observée pour la première fois en 1958 par Bagaryatskii (*Bagaryatskii 1958*).

i. Structure cristallographique

Cette phase cristallise selon un réseau orthorhombique à faces C centrés de groupe d'espace No 63, Cmc<sub>m</sub>. La position des atomes dans la maille martensitique est la suivante (Mornioli 1973) :

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

Avec  $y$  un paramètre de position atomique dépendant de la teneur en éléments bêtagènes de l'alliage. En fonction de la composition, les paramètres de la maille orthorhombique pourront ainsi varier de manière importante entre des paramètres correspondant à une structure hexagonale compacte et des paramètres correspondant à une maille cubique centrée.

ii. Relation d'orientation de la phase  $\alpha''$  et  $\beta$

La relation d'orientation entre la phase  $\alpha''$  et la phase  $\beta$  peut être décrite par la relation suivante (Mackenzie 1957, Matsumoto 1987, 2005, Kim 2006b, Chai 2009) :

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

Cette relation d'orientation entre la martensite et la phase austénitique est représentée schématiquement sur la Figure 25.

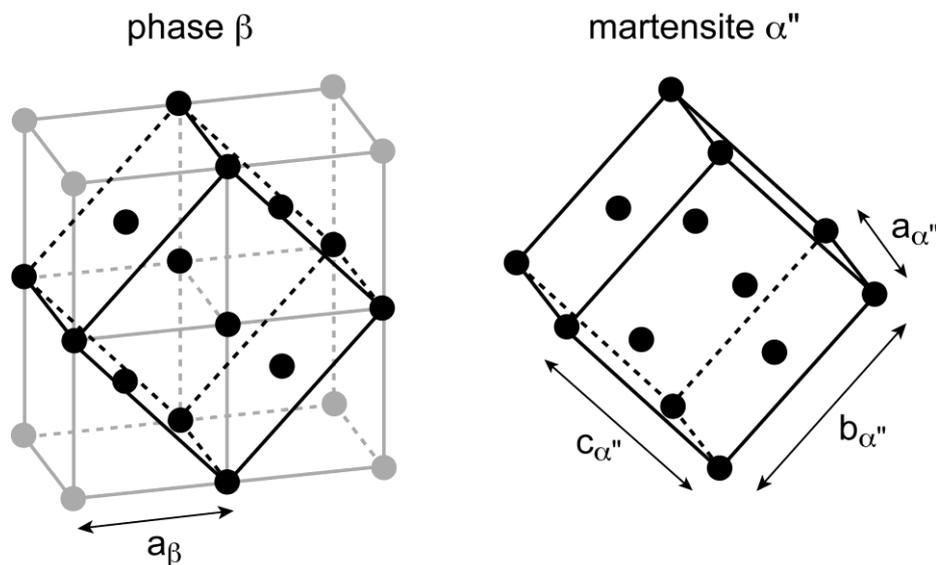


Figure 25 : Représentation schématique de la relation d'orientation entre le réseau cubique centré de la phase  $\beta$  et le réseau de la phase martensitique  $\alpha''$  (Bertrand 2014).

Cette relation d'orientation permet de définir 6 variantes de martensite décrites dans le Tableau 7 et désignées V1, V2, V3, V4, V5 et V6.

Tableau 7 : Six variantes de correspondance entre les mailles de la phase  $\beta$  et de la phase  $\alpha''$  (Chai 2009).

Variant	$[100]_{\alpha''}$	$[010]_{\alpha''}$	$[001]_{\alpha''}$
V1	$[100]_{\beta}$	$[011]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$
V2	$[100]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$	$[01\bar{1}]_{\beta}$
V3	$[010]_{\beta}$	$[101]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$
V4	$[010]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$	$[\bar{1}01]_{\beta}$
V5	$[001]_{\beta}$	$[110]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$
V6	$[001]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$	$[1\bar{1}0]_{\beta}$

### iii. Morphologie de la martensite $\alpha''$

La martensite  $\alpha''$  a été observée dans de nombreux alliages  $\alpha+\beta$  et dans certains alliages binaires  $\beta$  métastable tels que les alliages Ti-Mo et Ti-Nb (Kim 2006a, 2006b, Bertrand 2011, Ramarolahy 2012, Cardoso 2014). Lorsqu'elle est formée lors de la trempe, elle présente une structure aciculaire traversant les ex-grains de phase  $\beta$ . Dans le cas de la martensite induite sous contrainte les aiguilles sont orientées dans des directions privilégiées permettant de mieux accommoder la déformation et les champs de contrainte (Besse 2011, Chai 2009, Bertrand 2014, Inamura 2007). La Figure 26 met en évidence la morphologie de la phase martensitique  $\alpha''$  autoaccommodée obtenue lors d'une trempe.

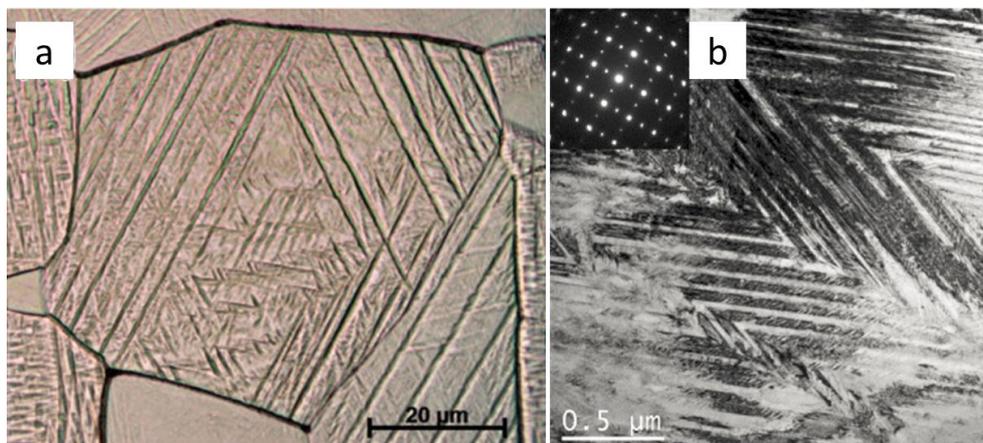


Figure 26 : a) Micrographie optique de l'alliage Ti-25Ta-20Nb trempé depuis le domaine  $\beta$  b) Image MET en champ clair de la microstructure en V de la martensite autoaccommodée (Bertrand 2016).

## 2. Les phases $\omega$

La phase  $\omega$  est une phase d'équilibre que l'on peut obtenir sous très haute pression et qui est observable avec les éléments de la colonne IVB du tableau périodique comme Ti, Zr ou Hf (*Banerjee 2006*). Cette phase a été initialement observée par Frost et al. dans l'alliage Ti-8Cr (*Frost 1954*). Sous sa forme métastable et dans le cas des alliages  $\beta$  métastable, on distingue trois types de phase  $\omega$  selon l'origine de sa formation : la phase  $\omega_{\text{ath}}$  formée au cours d'une trempe depuis le domaine  $\beta$ , la phase  $\omega_{\text{iso}}$  issue d'un vieillissement (maintien isotherme) et la phase  $\omega_s$  induite sous contrainte, généralement par choc (*Cremasco 2011*) ou après déformation comme le laminage à froid (*Zhao 2012, Cai 2015a, Sun 2015*). Ces précipités présentent alors une morphologie sous forme de lattes.

### i. La phase oméga athermique

Dans certains alliages, la trempe entraîne la formation de phase oméga athermique  $\omega_{\text{ath}}$  qui se présente sous la forme de précipités de taille nanométrique uniformément dispersés dans la matrice de phase  $\beta$  (*De Fontaine 1971, Prima 2000, Texier 2005*).

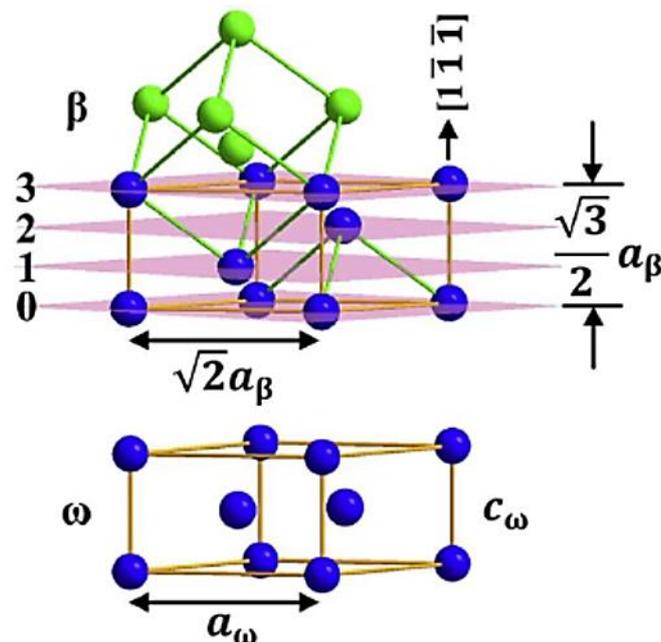


Figure 27 : Correspondance des réseaux de la phase  $\omega$  et  $\beta$ .

La phase  $\omega_{\text{ath}}$  possède une structure hexagonale simple (groupe d'espace n°191, P6/mmm) (*Duerig 1980*) avec 3 atomes dont les positions sont  $(0, 0, 0)$   $(1/3, 2/3, 1/2)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$ .

Idéalement, ses paramètres de maille dépendent du paramètre de la maille cubique de la phase  $\beta$  selon les relations suivantes (*Silcock 1958*) :

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

Le mécanisme de formation de la phase  $\omega_{\text{ath}}$  depuis la phase  $\beta$  est displacif et sans diffusion comme montré Figure 27, elle a la même composition chimique que la phase  $\beta$  (*De Fontaine 1971*).

## ii. Phase oméga isotherme

La phase oméga isotherme ( $\omega_{\text{iso}}$ ) est obtenue suite à un vieillissement d'alliages  $\beta$  métastable (entre 200°C et 500°C) (*Thibon 1998, Sun 2010a*). Des études ont montré que la croissance de cette phase présente une cinétique de nature diffusionnelle différant donc du mécanisme de formation de  $\omega_{\text{ath}}$  (*Texier 2005, Sun 2009, Devaraj 2009*). Cette phase est généralement cohérente avec la matrice  $\beta$  et le champ de contrainte résultant modifie les propriétés du matériau, augmentant la dureté de l'alliage mais causant une perte importante de ductilité (*Hickman 1969, Kim 2006b, Zhao 2012*).

Cependant des traitements thermo mécaniques adaptés (ie : laminage sévère suivit de traitement flash) permettent d'obtenir une microstructure nanostructurée constituée de phase  $\beta$  avec des nanoprécipités de phase  $\omega$  et  $\alpha$ . Cette microstructure permet d'améliorer la résistance mécanique de certains alliages ainsi que leur superélasticité (*Kim 2006a, Gloriant 2008, Sun 2010a, Sun 2010b*).

## 3. Transformation martensitique dans les alliages $\beta$ métastable

Dans les alliages  $\beta$  métastable instables mécaniquement et ayant subi des traitements thermomécaniques adaptés, des transformations martensitiques peuvent apparaître menant à un effet mémoire de forme ou superélastique (*Morinaga 1991, 1993, Grosdidier 2000, Abdel-Hady 2006, 2007, Laheurte 2010, Bertrand 2010, Gordin 2014, Sun 2013, Yang 2015*).

Dans les alliages superélastiques, on observe la transformation directe induite par la contrainte entre l'austénite  $\beta$  et la martensite  $\alpha''$ . Si la superélasticité des alliages  $\beta$  métastable actuellement développés est généralement inférieure à celle observée dans le Nitinol (*Héraud 2015*), la recherche évolue et les jeux de composition et de traitement thermomécaniques permettent d'obtenir de meilleures propriétés superélastiques (*Takahashi 2002, Yang 2015, Ijaz*

2015, 2016). Les alliages  $\beta$  métastable, contrairement au Nitinol, montrent une bonne ductilité, avec des ruptures ductiles au-dessus de 10% de déformation, ce qui permet une mise en forme plus aisée que dans le cas d'un alliage Nitinol.

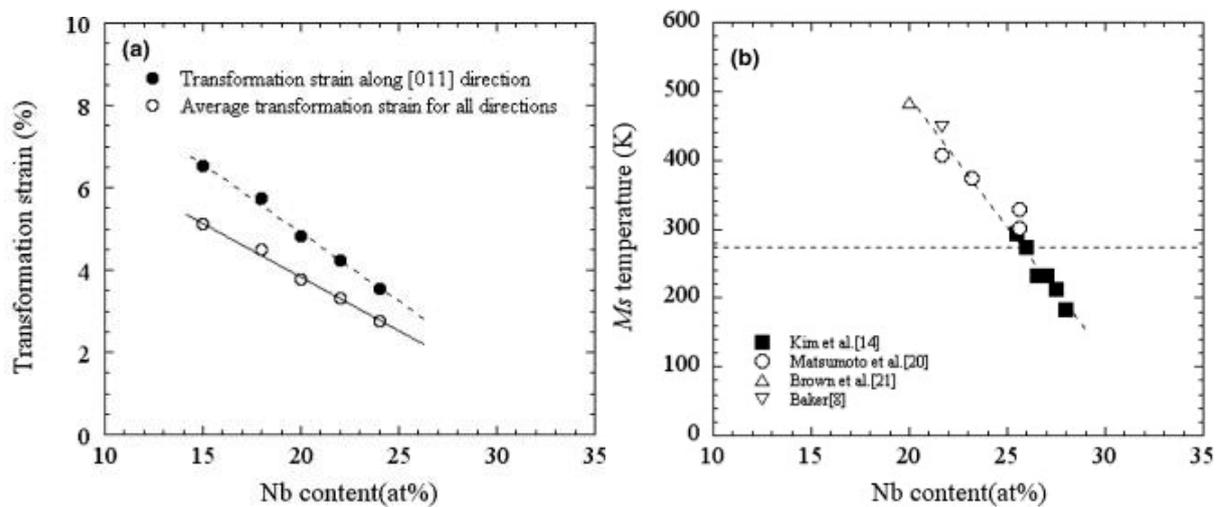


Figure 28 : a) Evolution de la déformation due à la transformation martensitique sous contrainte en fonction de la teneur en Nb b) évolution de la température de transformation martensite start ( $M_s$ ) en fonction de la teneur en Nb.

Différents paramètres peuvent influencer la superélasticité d'un alliage de titane  $\beta$  métastable. La Figure 28 montre la relation entre la teneur en niobium et l'évolution de la déformation recouvrable et la température  $M_s$  de transformation qui diminuent quand le taux de niobium augmente. De plus, comme on peut le voir Figure 29, la déformation due à la transformation martensitique dans un alliage Ti-22Nb est dépendante de la direction de sollicitation avec une bien meilleure déformation recouvrable quand l'alliage est déformé selon la direction [011]. Il est donc possible d'améliorer les propriétés superélastiques en contrôlant la texture de l'alliage.

La réponse mécanique des alliages  $\beta$  métastable varie en fonction de la température. Ainsi, en fonction de la température d'essai, un alliage pourra montrer un comportement superélastique ou mémoire de forme. De plus la contrainte critique nécessaire à induire la transformation martensitique augmente avec l'augmentation de la température alors que la contrainte critique de déplacement des dislocations diminue. Le glissement apparaît si la contrainte critique nécessaire au mouvement des dislocations est inférieure à celle nécessaire à déclencher la transformation martensitique. Ainsi quand la température d'essai augmente par rapport aux températures de transformation, la déformation est de plus en plus accommodée par de la déformation plastique (Sun 2010).

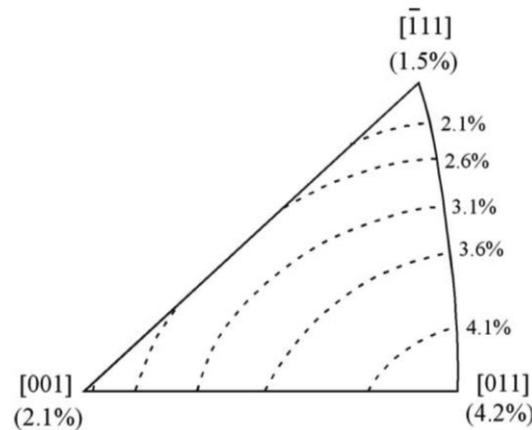


Figure 29 : Dépendance de la déformation due à la transformation martensitique à la direction de déformation dans un Ti-22at.% Nb (Kim 2006).

Les alliages de titane  $\beta$  métastable composés d'éléments biocompatibles ont montré ces dernières années des propriétés mécaniques et superélastiques qui peuvent être optimisés pour l'application à un dispositif en jouant sur différents paramètres comme la composition, les traitements thermomécaniques et la texture. Ils sont des candidats potentiels pour l'application dans certains dispositifs médicaux qui nécessitent une certaine superélasticité en même temps qu'une bonne biocompatibilité.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté des caractéristiques que doit posséder un alliage pour être utilisé dans une application médicale. L'objectif de cette étude est d'étudier la capacité de nouveaux alliages de titane à être utilisés en complément ou en remplacement des alliages NiTi pour la fabrication de limes endodontiques, cette application a donc été particulièrement étudiée.

Les limes endodontiques utilisées en rotation continue sur contre angle nécessitent l'utilisation d'un alliage superélastique, c'est pourquoi le principe de la superélasticité et de l'effet mémoire de forme a été explicité. La superélasticité est due à une transformation de phase martensitique réversible entre une phase mère, l'austénite et une phase fille, la martensite. Elle peut notamment être observée dans certains alliages de titane.

Les alliages de titane et l'influence des éléments d'additions sur leur microstructure et leur comportement mécanique ont été discutés. En fonction des éléments d'additions, ces alliages peuvent montrer une microstructure  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ou encore  $\beta$  stable ou métastable. Dans cette étude les alliages  $\beta$  métastable mécaniquement instables seront étudiés. Ces alliages peuvent présenter des propriétés superélastiques qui sont liées à la transformation martensitique réversible entre la phase austénitique  $\beta$  et la martensite  $\alpha$ .

L'alliage principalement utilisé pour le moment dans les applications endodontiques est l'alliage superélastique NiTi. Dans cet alliage, la transformation martensitique apparait entre l'austénite B2 et la martensite B19', cependant une phase R intermédiaire peut être observée en fonction de la composition et des traitements thermomécaniques. Les alliages NiTi présentent de très bonnes propriétés mécaniques et une grande plage de superélasticité, cependant dans l'application de limes endodontiques des ruptures intempestives sont observées. De plus la grande teneur en nickel pose des questions quant à sa biocompatibilité.

Des alliages de titane  $\beta$  métastable uniquement composés d'éléments biocompatibles et présentant des propriétés superélastiques sont donc étudiés dans ce travail pour remplacer ou compléter l'utilisation du NiTi dans la fabrication de limes endodontiques.

# Chapitre II Méthodes et procédures expérimentales

I.	Elaboration et traitements thermomécaniques.....	45
1.	Achat des alliages industriels .....	45
2.	Elaboration des alliages par fusion.....	46
3.	Traitements thermomécaniques.....	47
i.	Traitements thermiques et trempe .....	47
ii.	Mise en forme .....	48
II.	Caractérisation microstructurale.....	49
1.	Microscopie optique .....	49
2.	MET .....	50
3.	EBSD.....	51
III.	Essais de traction conventionnels et cycliques.....	52
IV.	Essais <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron .....	54
1.	Principe de la diffraction des rayons X .....	54
2.	Le rayonnement synchrotron.....	55
3.	Essai de traction cyclique <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron.....	56
V.	Essais de fatigue .....	57
1.	Essais de fatigue contrôlés en contrainte.....	58
2.	Essais de fatigue contrôlés en déformation .....	60
3.	Essais de stabilité cyclique.....	61
VI.	Essais sur prototypes.....	61
1.	Essais de torsion et de flexion .....	62
2.	Durée de vie en flexion rotative .....	63
3.	Avancée dans canal dentaire artificiel .....	63
VII.	Conclusion .....	65



# I. Elaboration et traitements thermomécaniques

Afin de produire les prototypes de limes endodontiques il est nécessaire d'obtenir des fils rectilignes de diamètre 1,2 mm. Ces fils sont taillés en prototypes sur une machine Micro-Méga dédiée.

Les alliages présents dans le commerce ont été achetés sous forme de fils correspondant aux demandes de l'industriel, c'est le cas des fils de NiTi et de Beta III. Des alliages innovants ont été élaborés au laboratoire Chimie-Métallurgie de l'INSA de Rennes et mis en forme en collaboration avec la société AMF dirigée par Mr. P. Marx afin d'obtenir les fils requis. Les alliages de titane du laboratoire sont élaborés par fusion en semi lévitation magnétique à partir de métaux massif de bonne pureté. Le Tableau 1 liste les compositions atomiques et massiques des alliages de l'étude (Yang 2015, Cai 2013a, Ijaz 2016).

Tableau 1 : Alliages de l'étude.

<i>Eléments</i>		<i>Ti</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Nb</i>	<i>Hf</i>	<i>Zr</i>	<i>Sn</i>
<i>NiTi</i>	<i>Mass.%</i>	44	56					
	<i>At.%</i>	49,1	50,9					
<i>Beta III</i>	<i>Mass.%</i>	78		11,5			6	4,5
	<i>At.%</i>	88		6,5			3,5	4
<i>Ti2448</i>	<i>Mass.%</i>	64			24		4	8
	<i>At.%</i>	78,3			15,1		2,6	3,9
<i>Ti2334</i>	<i>Mass.%</i>	40,8		3,5		50		5,8
	<i>At.%</i>	70		3		23		4

## 1. Achat des alliages industriels

Deux alliages sont obtenus sous forme de fils rectilignes de 1,20 mm de diamètre. Le NiTi (56% en poids de nickel) est celui utilisé actuellement à Micro-Méga pour la réalisation de ses produits. Il est fourni par Euroflex avec une température  $A_f < 18^\circ\text{C}$ , ce qui assure une microstructure complètement austénitique à température ambiante.

D'autres lots de NiTi ont aussi été obtenus sous forme de plaques auprès de la société Alpha Aesar (NiTi SE observé en traction *in situ* au synchrotron) et de la société AMF (pour la réalisation des essais de fatigue contrôlée par la contrainte).

Le Beta III de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (composition en % massique) a été obtenu sous forme de fils rectilignes de diamètre 1,20 mm et de longueur 2 m auprès de la société Fort

Wayne Metals. Les fils obtenus auprès des industriels étant soumis à des procédés thermomécaniques induisant une microstructure très déformée, ils seront étudiés dans leur état de réception ou après un traitement thermique afin de modifier les propriétés mécaniques et microstructurales de manière importante.

## 2. Elaboration des alliages par fusion

La fusion des alliages à base de titane nécessite de bien maîtriser les différents paramètres du four. En effet, le titane étant très sensible à l'oxygène et à l'azote et afin d'éviter toute oxydation ou nitruration, les différentes opérations à haute température (élaboration par fusion, traitements thermiques, usinage à chaud) doivent être conduites sous vide secondaire ou sous atmosphère d'argon.

Les alliages base titane, alliés avec un élément réfractaire comme le niobium, sont difficiles à élaborer. En effet le point de fusion du niobium est de 2 477°C alors que le point de fusion du titane est de 1 668°C et sa température d'évaporation de 3 287 °C. Il faut donc avoir un contrôle précis de la température de fusion afin d'obtenir une fusion complète du niobium sans évaporer le titane. C'est le cas également, dans une moindre mesure, du hafnium dont le point de fusion est de 2 233°C.

Le four de fusion en semi lévitation magnétique en creuset froid est une méthode permettant d'élaborer des alliages composés d'éléments à haut point de fusion. Pendant la fusion, un courant magnétique permet la lévitation partielle du métal en fusion, limitant le contact avec le creuset à un seul point, ce qui permet d'améliorer l'homogénéité de l'alliage et de réduire l'éventuelle contamination due au contact entre le métal en fusion et le creuset. Le four représenté Figure 1 est constitué d'un creuset en cuivre séparé en de nombreux secteurs refroidis en permanence par une circulation d'eau. L'inducteur est un solénoïde qui entoure le creuset et qui engendre un champ magnétique de haute fréquence ( $U=220$  V,  $I=70$  A,  $P=20$  kW,  $f=215$  kHz). Des boucles de courant sont induites dans les secteurs du creuset et des courants de Foucault s'établissent et provoquent un échauffement de la matière par effet Joule. Le métal entre alors en fusion et des forces de convection de Laplace assurent un brassage électromagnétique et l'homogénéité du métal. Soumis aux courants de Foucault, le métal subit une force radiale ( $F = I \wedge H$ ) qui tend à éloigner le métal des segments du creuset et fait « léviter » le métal liquide.

Les nouveaux alliages à base titane – niobium (Ti2448) ou titane – hafnium (Ti2334) sont élaborés avec des métaux de haute pureté. Le titane est nettoyé avec une solution de 50% (vol.) d'acide fluorhydrique (HF) + 50% d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Le niobium est nettoyé avec une solution de 20% HF + 40% HNO<sub>3</sub> + 5% d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 35% H<sub>2</sub>O. Les éléments d'alliage sont pesés sur une balance de précision avec une précision de 10<sup>-5</sup> g. L'enceinte du four en semi lévitation et le creuset en cuivre sont nettoyés afin d'éviter toute pollution pendant

la fusion. Les éléments d'alliages sont ensuite disposés dans le creuset du four.

Le four est fermé hermétiquement grâce à un tube en silice et l'atmosphère est purifiée à l'aide de trois balayages successifs d'argon entre lesquels un vide primaire est réalisé. Puis la fusion est réalisée sous atmosphère d'argon. Les lingots sont portés à fusion trois fois et retournés entre chaque fusion afin d'assurer l'homogénéité chimique de l'alliage.

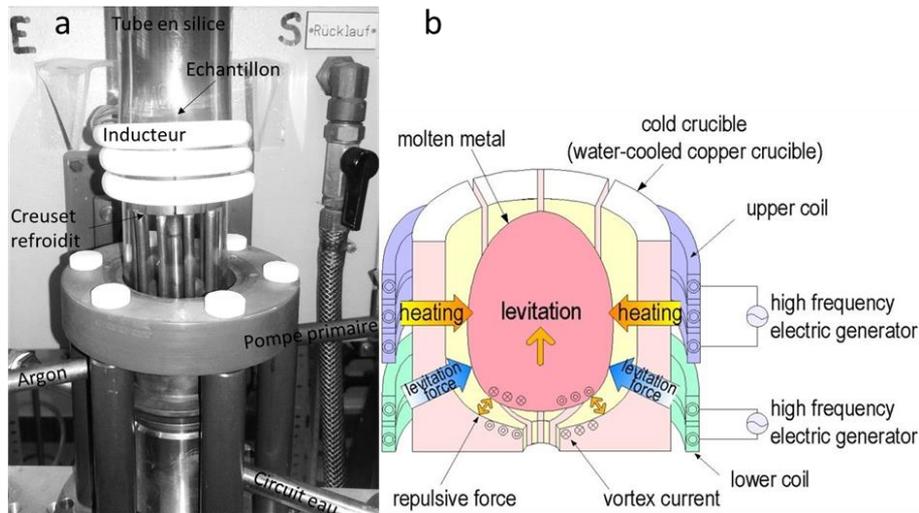


Figure 1 : a) Four de fusion en semi lévitation à creuset froid b) Schéma du dispositif (site du NIMS).

### 3. Traitements thermomécaniques

A la suite de la fusion, le lingot présente en général une microstructure à très gros grains et n'est pas totalement homogène chimiquement. Il subit alors différents traitements thermomécaniques qui ont pour but d'en homogénéiser sa composition et optimiser sa microstructure. Le protocole thermomécanique est schématisé sur la Figure 2. Il consiste en un traitement d'homogénéisation suivi d'un traitement de mise en forme et enfin d'un dernier recuit dit de recristallisation. Les différentes étapes de ce protocole sont détaillées ci-dessous.

#### i. Traitements thermiques et trempe

Les traitements thermiques d'homogénéisation et de mise en solution (ST pour *Solution Treatment*) sont systématiquement suivis d'une trempe à l'eau et sont donc effectués dans un four de trempe. Comme illustré sur la figure 2 a, ce dispositif est composé d'un four tubulaire entourant un tube de silice vertical. Ce tube est relié à un groupe de pompage et à une arrivée d'argon. Son extrémité supérieure est obturée par un capuchon muni de deux électrodes en cuivre et son extrémité inférieure est fermée par une vanne tiroir qui permettra la trempe dans

un bac d'eau.

L'échantillon est suspendu dans la zone homogène en température du four grâce à une chaînette attachée à un fil d'alumel soudé entre les deux électrodes du capuchon. Dans l'enceinte, un vide secondaire est obtenu par l'utilisation d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire ( $\sim 10^{-8}$  mbar). Le four monte alors à environ  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température de consigne et la température est maintenue constante pendant la durée de traitement thermique (typiquement 20h pour un traitement d'homogénéisation et 30 minutes pour un traitement de mise en solution). Au moment de la trempe, le tube de silice est remis sous pression atmosphérique d'argon. La trempe consiste alors à rompre le fil d'alumel par le passage d'un fort courant (10A) et à ouvrir simultanément la vanne tiroir permettant à l'ensemble échantillon et chaînette de tomber dans le bac de trempe rempli d'eau à température ambiante.

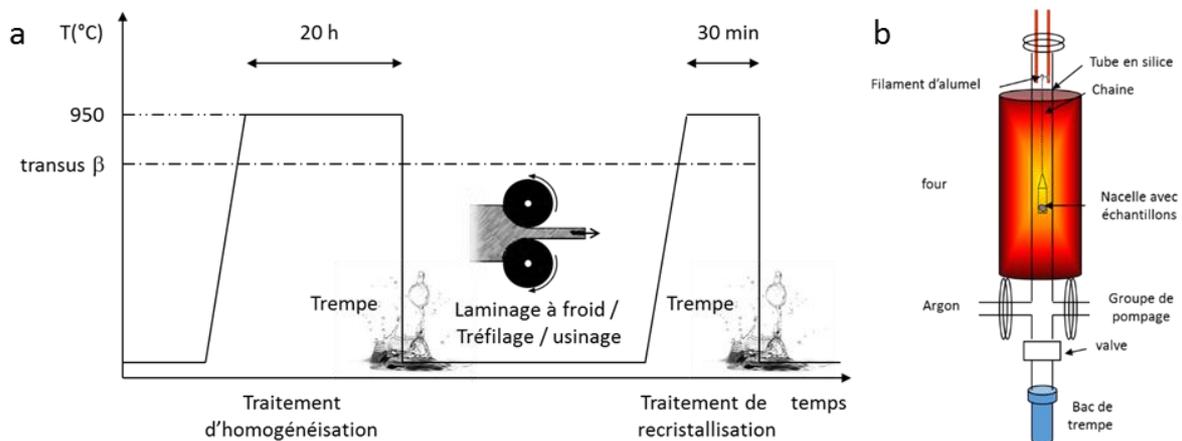


Figure 2 : a) Exemple de traitement thermomécanique b) Schéma du four de trempe.

Le traitement d'homogénéisation fournit aux différents éléments présents dans l'alliage l'énergie et le temps nécessaire pour interdiffuser. Il a donc pour but d'améliorer l'homogénéité chimique de l'alliage après la fusion. Une trempe à partir du domaine  $\beta$  permet ensuite de stabiliser cette phase, plus facile à mettre en forme que la phase  $\alpha$ .

Après cette étape, le lingot est mis en forme par déformation plastique très importante (détaillée dans le paragraphe suivant) puis subit un traitement de recristallisation suivi d'une trempe pour affiner sa microstructure (et améliorer ses propriétés mécaniques).

## ii. Mise en forme

Dans le cas où une forme de tôle est souhaitée pour la réalisation d'éprouvettes de traction plates par exemple, le lingot est mis en forme au laboratoire par laminage à froid avec un laminoir de marque Joliot Paris. Cependant, dans le cadre de cette thèse, les alliages ont

principalement été caractérisés sous forme de fils.

Afin d'obtenir un fil, il est nécessaire de réduire une forme quelconque de lingot à un fil rectiligne de 1,20 mm de diamètre. Cela a été effectué en collaboration avec la société AMF. La mise au point du protocole a pris un certain temps car il a fallu optimiser le nombre de passes en laminage à froid puis de tréfilage, chaque étape étant suivie d'un recuit de relaxation afin d'éviter la fissuration du matériau. Une fois la section de diamètre 1,20 mm atteinte, le fil a été redressé par un traitement thermique sous contrainte.

Un fil rectiligne de diamètre 1,20 mm (obtenu dans le commerce ou par laminage + tréfilage) peut être ensuite usiné sur l'équipement de Micro-Méga (meules céramiques) soit en forme de prototype de lime soit en forme d'éprouvette cylindrique afin de réaliser des essais mécaniques normalisés.

Les traitements de mise en forme (laminage, tréfilage usinage d'éprouvettes, de prototypes) induisant des contraintes dans la matière, le traitement de recristallisation sera toujours réalisé après mise en forme du matériau.

## II. Caractérisation microstructurale

### 1. Microscopie optique

Les échantillons à observer en microscopie optique sont enrobés dans une résine phénolique thermodurcissable (180°C - 3 min). Dans le cas d'échantillons destinés à l'observation en microscopie électronique à balayage, une résine thermodurcissable conductrice (enrichie en carbone) est utilisée.

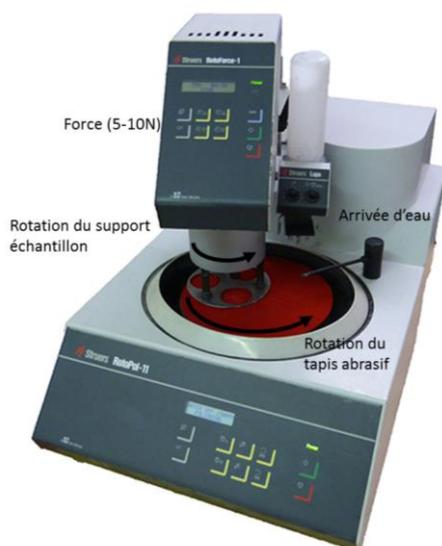


Figure 3 : polisseuse automatique  
Struers.

Un protocole de polissage est suivi afin d'obtenir un état poli miroir. Les échantillons subissent d'abord l'étape de dressage, un prépolissage mécanique manuel sur papier de carbure de silicium de grande granulométrie (grade 80) afin de mettre au même plan l'échantillon et la résine.

Le polissage mécanique sur des papiers de granulométrie décroissante (grade 1000 à 4000) s'effectue sur une polisseuse automatique (Struers RotoForce-1, Figure 3). Enfin le polissage de finition est effectué à l'aide d'un feutre imbibé d'une suspension abrasive colloïdale d'oxyde de silicium (taille de particules de SiO<sub>2</sub> de l'ordre de 0,04 µm). Le détail du protocole de polissage utilisé est rapporté sur le Tableau 2.

Après le polissage de finition une attaque chimique permet de révéler la microstructure. La composition des solutions d'attaque et le temps d'immersion sont fonctions de la composition de l'alliage et de son état métallurgique. L'attaque peut durer de quelques secondes à une minute et les solutions d'attaque utilisées sur les alliages de titane base TiNb, TiHf et NiTi sont de composition 5% HF, 5% HNO<sub>3</sub> et 90% H<sub>2</sub>O.

Tableau 2 : protocole de polissage.

<i>Papier</i>	<i>Force</i>	<i>Tps</i>	<i>Rotation du plateau / eau</i>
<i>P 80- P 320</i>	<i>manuelle</i>	<i>5 min</i>	<i>non /oui</i>
<i>P 800</i>	<i>5 N</i>	<i>5 min</i>	<i>150 rpm /oui</i>
<i>P 1400</i>	<i>5 N</i>	<i>10 min</i>	<i>150 rpm /oui</i>
<i>P 2500</i>	<i>5 N</i>	<i>10 min</i>	<i>150 rpm /oui</i>
<i>P 4000</i>	<i>5 N</i>	<i>10 min</i>	<i>150 rpm /oui</i>
<i>OPS</i>	<i>15 N</i>	<i>30 min</i>	<i>non / non</i>

La microscopie optique permet de caractériser l'effet des traitements thermomécaniques et de la composition sur la microstructure, et plus particulièrement la taille et la forme des grains. Un microscope optique de marque Leica équipé d'une caméra CCD est utilisé pour obtenir des micrographies avec des grossissements allant de x50 à x1000. La microscopie optique pouvant se révéler insuffisante pour observer une microstructure particulièrement fine, il est alors nécessaire d'utiliser la microscopie électronique en transmission.

## 2. MET

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'analyser les matériaux à une échelle nanométrique et d'observer les microstructures très fines comme les grains ou précipités nanométriques et les défauts comme les dislocations.

Les observations en MET ont été réalisées avec un microscope JEOL 2100 opérant à 200 kV. Les échantillons ont été préparés par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 100 µm environ puis ont subi un amincissement électrolytique par double jet (modèle Ténopol 5 de marque Struers). L'électrolyte utilisé est composé de 4% d'acide perchlorique et 96% de méthanol (vol. %). L'amincissement est réalisé sous une tension de 24 V à une température de -20°C. L'attaque électrolytique est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un trou dont les bords sont suffisamment minces pour être transparents aux électrons.

### 3. EBSD

Dans un alliage polycristallin, l'orientation cristallographique des grains peut être distribuée de manière uniforme et ses caractéristiques mécaniques seront alors peu sensibles à la direction de sollicitation. Cependant les traitements thermomécaniques peuvent créer une texture, c'est-à-dire une orientation préférentielle des grains et donc une anisotropie des caractéristiques de l'alliage.

Dans cette étude, la texture cristallographique a été caractérisée par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour *Electron Back-Scattered Diffraction*) dans un microscope électronique à balayage (MEB).

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé envoyé sur la surface de l'échantillon inclinée de  $70^\circ$  par rapport au faisceau incident. Les électrons vont être diffractés en accord avec la loi de Bragg et ressortent en deux cônes dits de Kossel. Ces deux cônes frappent un capteur placé assez loin pour que les intersections des cônes avec l'écran phosphorescent soient rectilignes. Les lignes formées par les cônes sur l'écran sont appelées lignes de Kikuchi et définissent une bande de Kikuchi (Figure 4).

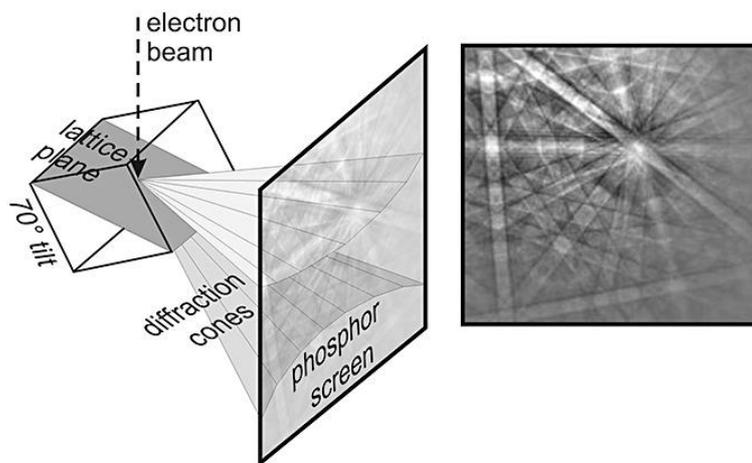


Figure 4 : Principe de création des clichés de Kikuchi (Peruzzo 2011).

La largeur des bandes de Kikuchi (distance entre les deux lignes) est alors proportionnelle à la distance entre les deux rangées d'atomes qui forment le plan cristallin. 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'ensemble des bandes de Kikuchi obtenues forme un diagramme de Kikuchi, qui renseigne donc sur l'orientation cristallographique locale de la zone sondée (Perkins 2002, EDAX 2007, Prior 1999). Ces orientations cristallographiques peuvent être

représentées sur des figures de pôles (PF), des figures inverses de pôles (IPF) ou par une fonction de distribution des orientations (ODF). Dans une figure de pôle on précisera la relation entre l'orientation cristallographique observée et l'orientation dans un repère macroscopique défini par la direction de laminage (ou de tréfilage), la direction transverse et la direction normale au plan de laminage (DL, DT, DN).

Les analyses EBSD ont été effectuées sur un MEB JEOL JSM 7100F avec une tension d'accélération de 20kV et une distance de travail fixée à 24mm. Les données sont acquises grâce au logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy) développé par TSL.

### III. Essais de traction conventionnels et cycliques

Une machine de traction INSTRON ElectroPuls™ E3000 est utilisée pour tous nos essais mécaniques au laboratoire. Elle permet de travailler en essai de traction conventionnel, cyclique et en fatigue de 0 à 100 Hz. Cette machine de traction est équipée d'une enceinte thermique qui permet également de travailler à température contrôlée ou sous cycles de températures. Cela est particulièrement intéressant dans le cas des alliages superélastiques dont le comportement peut varier avec la température d'essai.

La déformation de l'échantillon est mesurée au moyen d'un extensomètre de précision adapté aux sollicitations rapides (sollicitation en fatigue) sur un domaine de déformation [-10% ; 10%]. Les échantillons prélevés dans les fils sont taillés de façon à présenter une longueur utile sur laquelle la section est constante comme montré sur la Figure 5.

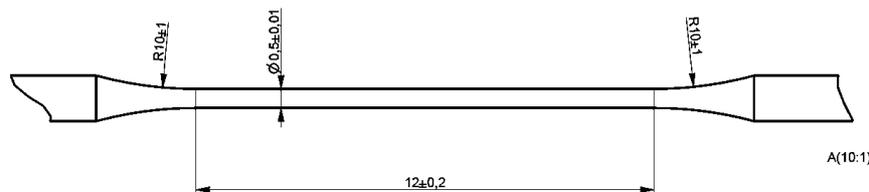


Figure 5 : Plan des éprouvettes de traction taillées sur fils.

Un essai de traction conventionnel permet de déterminer les caractéristiques mécaniques générales des matériaux comme le module d'Young, la limite d'élasticité, la résistance mécanique et l'allongement à la rupture (respectivement notés  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_{\max}$  et  $A$ ). Dans le cas de certains alliages superélastiques, il est possible de déterminer la contrainte nécessaire à initier la transformation martensitique  $\sigma_{\text{SIM}}$  ou  $\sigma_c$  (voir Figure 6).

Les essais de traction uniaxiale quasi statiques sont effectués conformément à la norme ASTM E 8M-04 avec un taux de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

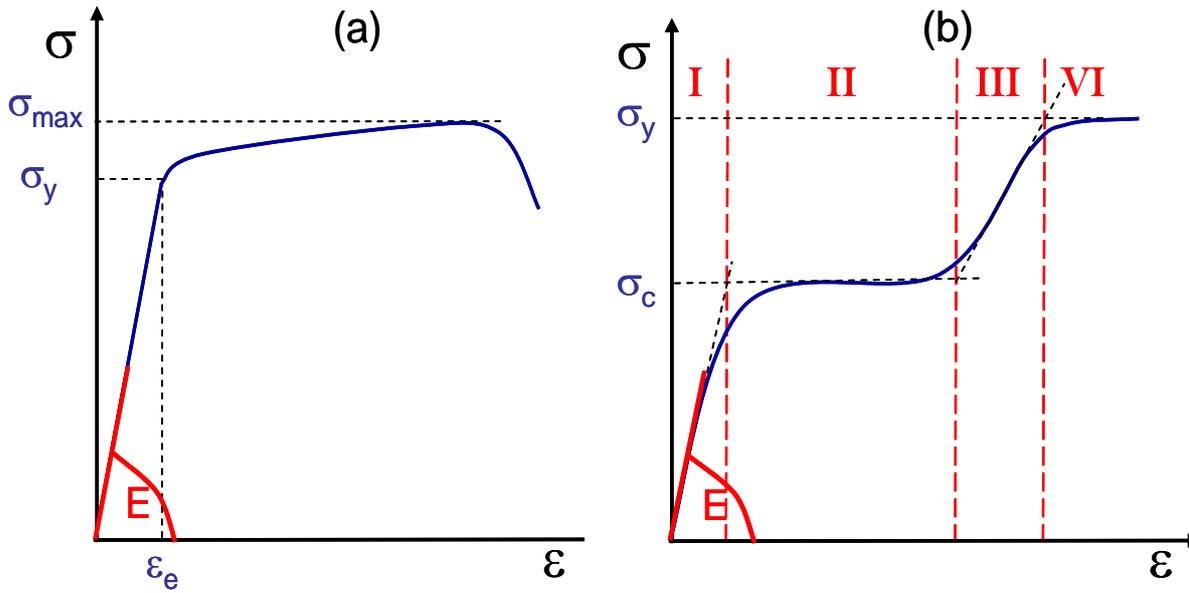


Figure 6 : Schéma illustrant les caractéristiques mécaniques mesurées sur une courbe de traction (a) d'un alliage conventionnel et (b) d'un alliage superélastique (Bertrand 2011).

Pour les matériaux conventionnels, le module d'Young est la pente à l'origine de la courbe contrainte déformation dans le domaine élastique (Figure 6 a). La déformation se fait alors de manière élastique jusqu'à une contrainte  $\sigma_y$ , suivie ensuite par la déformation plastique avec une possible consolidation.

Un alliage superélastique présente une courbe contrainte déformation particulière que l'on peut diviser en quatre parties représentées sur la Figure 6 b : la déformation élastique de l'austénite jusqu'à  $\sigma_c$ , le plateau en contrainte lié à la transformation martensitique puis la déformation élastique de la martensite et enfin sa déformation plastique.

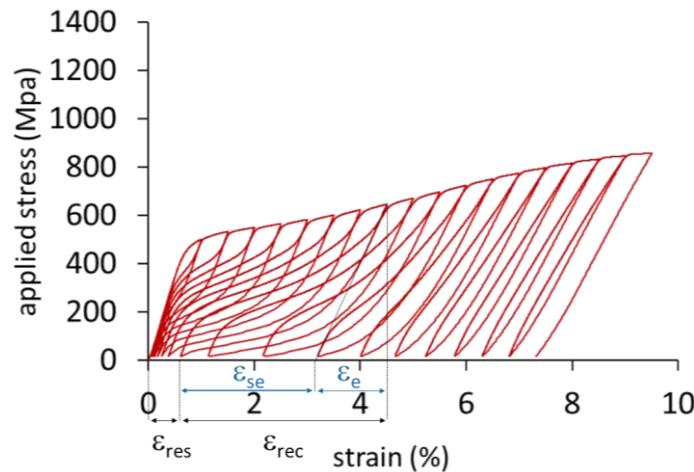


Figure 7 : Traction cyclique d'un alliage Ti2334 ST,  $\epsilon_{rec}$  : déformation recouvrable qui se subdivise en  $\epsilon_e$  la déformation élastique et  $\epsilon_{se}$  la déformation recouvrable uniquement due à la transformation martensitique,  $\epsilon_{res}$  est la déformation résiduelle à la fin d'un cycle.

Pour caractériser les propriétés des alliages superélastiques, des essais de traction cyclique peuvent être réalisés. Ces essais consistent en une succession de rampes de traction jusqu'à une déformation fixée, suivies de décharges jusqu'à un retour à une contrainte nulle (inférieure à 10 MPa dans la pratique). Les cycles choisis se font typiquement par pas successifs de 0,5% de déformation comme illustré sur la Figure 7.

## IV. Essais *in situ* sous rayonnement synchrotron

### 1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases présentes au sein d'un matériau ainsi que leurs paramètres de mailles. Les diffractogrammes sont présentés en traçant l'intensité (nombre de coups) reçue par le détecteur en fonction de l'angle entre les faisceaux incident et diffracté.

Le faisceau monochromatique de rayon X utilisé en cristallographie a une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire notée  $d_{hkl}$ . La diffraction de ce faisceau n'est obtenue que si la famille de plans d'indices de Miller (h k l) est en position de diffraction définie par la loi de Bragg traduite par la formule suivante :

Loi de Bragg :

Avec,

-  $\theta_{hkl}$  l'angle d'incidence appelé angle de Bragg

-  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire

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

- n l'ordre de diffraction (nombre entier)

-  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X

Les diffractogrammes présentés dans cette thèse ont été obtenus sous rayonnement X synchrotron ( $\lambda = 0,040002526$  nm). Afin d'étudier finement la transformation martensitique des alliages superélastiques, une analyse par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron *in situ* lors d'essais de traction cyclique a également été effectuée sur certains alliages. Les diffractogrammes obtenus ont été exploités avec le logiciel X'Pert HighScore Plus, permettant d'affiner la position des pics de diffractions. Les paramètres de maille ont ensuite été affinés avec le logiciel CelRef.

## 2. Le rayonnement synchrotron

Les manipulations ont été effectuées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble. L'ESRF est une source synchrotron de troisième génération, mis en service en 1991. C'est la source de rayons X haute énergie la plus puissante et stable d'Europe.

L'accélérateur ESRF consiste en un pré-injecteur ou accélérateur linéaire, un booster (ou synchrotron) et en un anneau de stockage (voir figure 8).

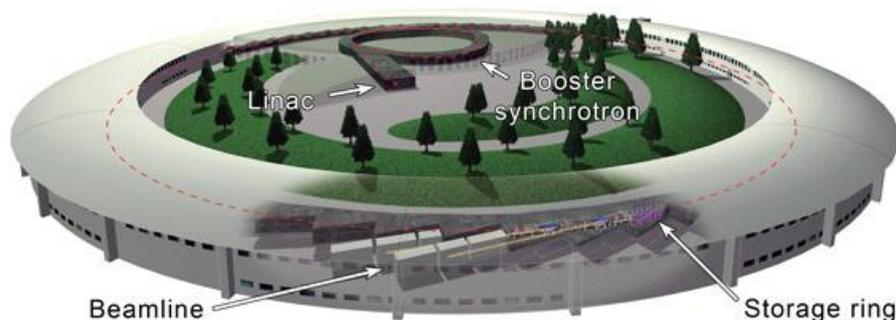


Figure 8 : European Synchrotron Radiation Facility, schéma descriptif (site internet ESRF).

Les électrons, produits dans le Linac avec un canon à électrons, sont accélérés à 200 millions de volts puis injectés dans le Booster. Le Booster synchrotron est un pré-accelérateur circulaire de 300 mètres de long où les électrons sont accélérés jusqu'à une énergie de 6 milliards d'électronvolts (6 GeV) avant d'être injectés dans l'anneau de stockage. Cette opération a lieu de manière discrète afin de maintenir le courant du faisceau dans l'anneau de stockage.

L'anneau de stockage est un tube de 844 mètres de circonférence où les électrons tournent à une vitesse proche de la vitesse de la lumière. Le tube est maintenu sous vide poussé (environ  $10^{-9}$  mbar) et est constitué d'une alternance de parties droites et courbées. Les parties courbées contiennent deux grands aimants de courbure qui dévient les électrons afin de leur donner une trajectoire circulaire. Les électrons déviés de leur trajectoire rectiligne émettent un rayonnement électromagnétique comme montré Figure 9a. Ce rayonnement synchrotron forme un spectre continu des micro-ondes aux rayons X durs (très haute énergie).

Dans les parties droites des aimants de focalisation, des cavités accélératrices et des éléments d'insertion ou onduleurs sont utilisés. Les onduleurs composés d'une série d'aimants en alternance forcent les électrons à suivre une trajectoire ondulatoire. La radiation émise à chaque changement de direction interfère avec celle produite par les autres radiations et produit une radiation bien plus focalisée et brillante que celle des aimants de courbure. Les photons émis étant, de plus, concentrés à certaines énergies harmoniques. Les rayons X émis par les électrons déviés sont utilisés dans des lignes de lumières (beamlines) qui entourent l'anneau de stockage.

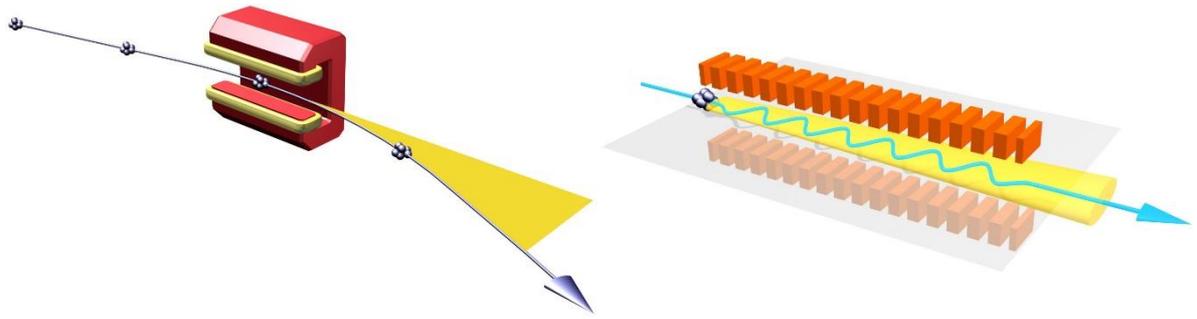


Figure 9 : a) Aimant de courbure b) Aimant onduleur (source : site internet du Synchrotron SOLEIL).

### 3. Essai de traction cyclique in situ sous rayonnement synchrotron

Les manipulations ont été effectuées sur la ligne haute résolution ID22, anciennement ID31, de l'ESRF. Le faisceau des rayons X hautement collimaté (rayonnements parallèles) provient d'un onduleur et est monochromatisé par un monochromateur Si (111) à double cristal refroidi cryogéniquement. Le bras du diffractomètre est équipé de neuf cristaux Si (111) analyseurs et détecteurs séparés d'environ  $2^\circ$ . L'acquisition se fait de manière continue et simultanée sur les 9 détecteurs puis les canaux sont normalisés et combinés pour produire le diffractogramme haute résolution final.

Une longueur d'onde de  $0,040002526 \text{ nm}$  a été utilisée et les mesures de diffraction ont été faites sur la plage angulaire  $2-14^\circ$ , avec un pas de  $0,005^\circ$  de balayage (Castany 2015, Yang 2015, Héraud 2015). Un essai de traction cyclique est effectué sur une éprouvette (diamètre ou épaisseur maximum de  $0,5 \text{ mm}$ ) sous rayonnement synchrotron.

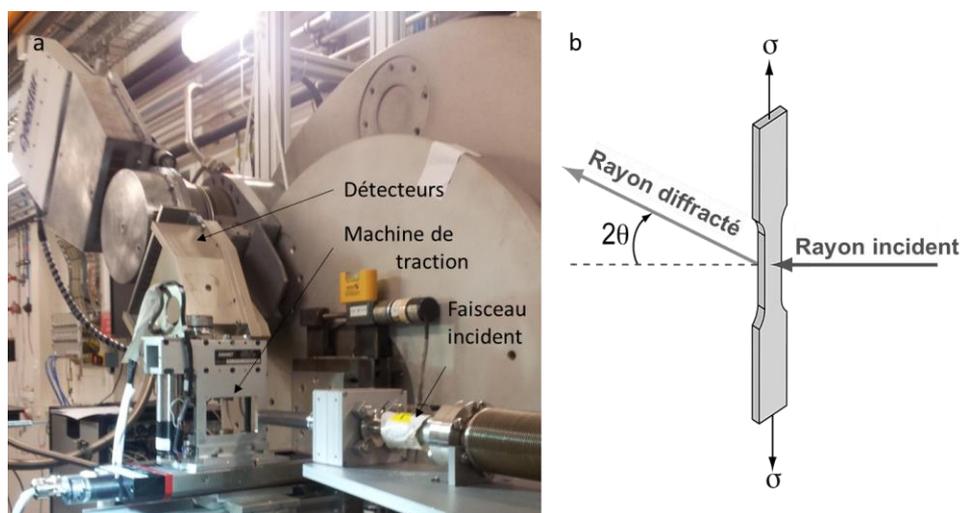


Figure 10 : a) SXRd diffractomètre sur la ligne de lumière ID22 de l'ESRF b) Schéma du montage de traction cyclique in situ sous rayonnement synchrotron.

Le montage utilisé est représenté Figure 10 : l'éprouvette est positionnée dans le dispositif de traction en face du faisceau incident. Les détecteurs permettent ensuite de mesurer l'intensité diffractée à chaque angle. Les cycles sont incrémentés de 0,5% jusqu'à 5% de déformation puis trois cycles supplémentaires sont effectués à 6%, 8% et 10% de déformation. Des diffractogrammes sont obtenus à chaque charge et décharge de la contrainte comme montré sur la Figure 11.

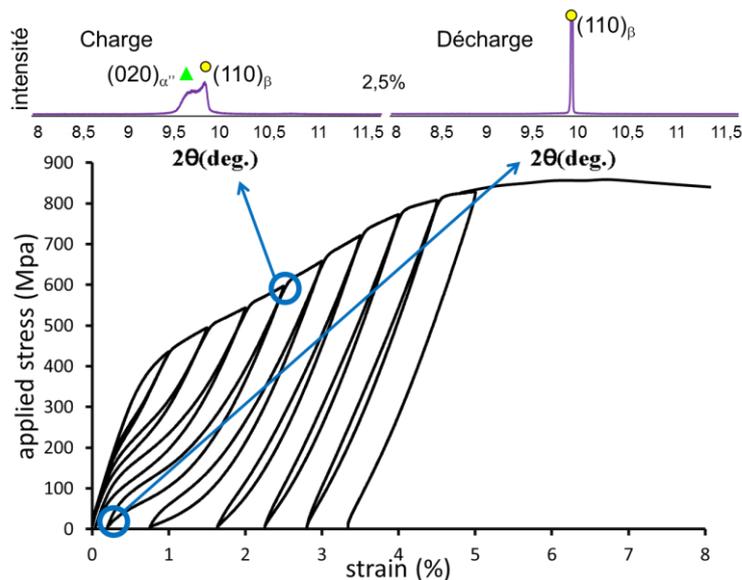


Figure 11 : Essai de traction cyclique in situ sous rayonnement synchrotron.

## V. Essais de fatigue

Un essai de traction monotone permet de déterminer les limites d'élasticité et de rupture. S'il est sollicité en dessous de la limite d'élasticité, le matériau ne devrait pas présenter de déformation ou d'endommagement. Or dans le cas de sollicitations répétées, des ruptures apparaissent pour des contraintes inférieures à la limite d'élasticité, on parle de rupture en fatigue.

Le comportement en fatigue des matériaux est étudié au moyen de sollicitations cycliques rapides. Il existe un grand nombre de possibilités d'essais avec différents types de chargement (uniaxial, en rotation, en flexion, multiaxial, ...), la sollicitation pouvant être sinusoïdale ou aléatoire avec une amplitude constante ou variable. De plus, l'essai peut être contrôlé en contrainte ou en déformation. L'essai peut être purement alterné, avec une succession de tractions et de compressions (mode traction-compression), ou être un essai de fatigue en traction pure (mode traction-traction). Cela dépend du rapport de contraintes ou de déformations  $R$  choisit pour l'essai.

Prenons l'exemple d'un essai contrôlé en contrainte avec  $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$  (si  $R < 0$ , le comportement étudié est celui de la fatigue en mode traction-compression ; si  $0 < R < 1$ , le comportement étudié est celui de la fatigue en mode traction-traction). On peut ainsi définir plusieurs grandeurs :

- les valeurs de contraintes minimale  $\sigma_{\min}$  et maximale  $\sigma_{\max}$
- l'étendue de contrainte  $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$  et l'amplitude de contrainte  $\sigma_a = \Delta\sigma/2$ .
- la fréquence  $f$
- la contrainte moyenne,  $\sigma_{\text{moy}} = (\sigma_{\min} + \sigma_{\max})/2$
- la limite d'endurance ou limite de fatigue  $\sigma_D$

Une étude du comportement en fatigue consiste alors à garder les mêmes rapports et fréquence mais à faire varier  $\sigma_{\max}$  afin de déterminer précisément la valeur de contrainte ou de déformation maximum telle que l'alliage ne se dégrade pas en fatigue. En pratique, la limite d'endurance est la contrainte ou déformation maximum telle que l'alliage puisse supporter  $10^7$  cycles sans se dégrader (« run out »).

## 1. Essais de fatigue contrôlés en contrainte

Les essais de fatigue pilotés en contrainte sont de loin les plus répandus. Ils consistent notamment à relever le nombre de cycles réalisés à une contrainte maximale donnée avant la rupture du matériau. Certains essais permettent, de plus, de mesurer l'évolution de la réponse mécanique du matériau. Le plus souvent ces essais sont effectués en considérant une contrainte maximum inférieure à la limite d'élasticité, les déformations en jeu restant faibles. Les résultats sont présentés sur des courbes contraintes maximum en fonction du nombre de cycles à rupture, appelées courbes de Wöhler (dont un exemple est représenté Figure 12).

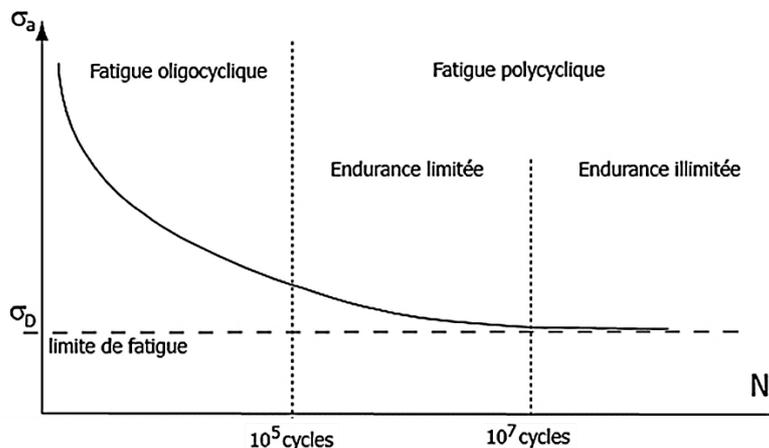


Figure 12 : Représentation schématique de la courbe de Wöhler définissant les domaines de fatigue.

On distingue la fatigue oligocyclique ou à faible nombre de cycles, avec de hautes amplitudes de déformation ou contrainte généralement supérieures à la limite d'élasticité du matériau, la durée de vie étant inférieure à  $10^5$  cycles. Dans le domaine de fatigue à grand nombre de cycles (supérieur à  $10^5$  cycles), les contraintes ou déformations impliquées sont plus faibles que dans la fatigue oligocyclique, et la déformation du matériau est généralement restreinte à son domaine de déformation élastique. Aussi appelée fatigue polycyclique, ce domaine peut être séparé en deux parties, d'abord une zone où l'endurance est limitée (jusqu'à  $10^7$  cycles) puis une zone d'endurance illimitée.

Les résultats de fatigue oligocyclique peuvent être modélisés par la loi de Coffin-Manson, décrivant l'évolution de l'amplitude de déformation plastique en fonction du nombre de cycles à rupture (*Coffin 1954*). Cette loi est modifiée dans certains travaux pour décrire le comportement des alliages superélastiques (*Maletta 2012, 2014, Zheng 2016*). Cependant ces modèles ne sont applicables que dans le cas de certains essais contrôlés en déformation présentant un rapport (R) fixe.

En fonction de l'essai effectué, il est possible de suivre non seulement le nombre de cycles en fonction de la sollicitation appliquée mais aussi l'évolution des paramètres de transformation (aire d'hystérésis, contrainte de transformation martensitique, déformation résiduelle, etc), ce qui donne des informations sur la stabilité de l'alliage soumis à une sollicitation cyclique.

Une équipe japonaise, de l'Institute for Material Research à l'université du Tohoku à Sendai, dirigée par le professeur M. Niinomi est reconnue pour ses recherches sur les propriétés en fatigue d'alliages de titane  $\beta$  métastable présentant des propriétés superélastiques, notamment sur le TNTZ (Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr mass. %) (*Akahori 2004, 2006, Niinomi 2007a, Song 2014, 2015*).

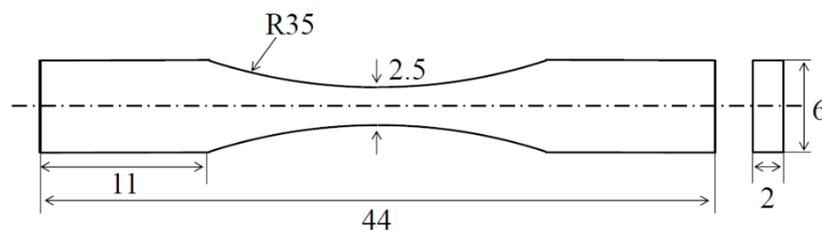


Figure 13 : Eprouvette utilisée au cours des essais de fatigue contrôlés en contrainte au Japon.

Dans le cadre d'une mobilité internationale de 3 mois, des essais de fatigue contrôlés en contrainte ont été effectués dans le laboratoire du Tohoku de manière à bénéficier de la grande expérience de ce laboratoire sur le comportement en fatigue des alliages superélastiques. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes plates montrées Figure 13. Les éprouvettes disposent d'une partie utile afin de favoriser l'amorce de fissures au niveau de la section centrale. La forme de l'éprouvette et l'équipement utilisé permettent de relever la durée de vie en fonction de la contrainte maximum appliquée mais ne permettent pas de suivre l'évolution de la réponse mécanique de l'éprouvette.

Les essais ont été menés avec un rapport de contraintes  $R=0,1$  (mode traction-traction) et à une fréquence  $f=10\text{Hz}$ . On considère  $10^7$  cycles comme un run out (durée de l'essai d'environ 11 jours). Les essais ont été effectués sur un NiTi fourni par AMF et sur un alliage superélastique de composition Ti-24Nb-0,5O (at. %) élaboré au laboratoire. Le choix a été fait de ne pas inclure ces résultats dans la présente étude.

Les essais contrôlés en contrainte sont généralement utilisés dans le domaine de déformation élastique du matériau, ce qui correspond à de faibles déformations. De plus, dans le cas d'alliages superélastiques, un essai à une contrainte proche du plateau de contrainte peut mener à des déformations très différentes (le plateau d'un alliage NiTi peut aller de 2% à 6-8% de déformation). Dans le canal dentaire, les limes étant soumises à des déformations importantes, il semble ainsi plus indiqué dans le cas d'alliages superélastiques d'étudier la fatigue en déformation imposée.

## 2. Essais de fatigue contrôlés en déformation

Les limes endodontiques sont utilisées dans un canal qui peut être très coudé, elles vont ainsi être déformées de manière importante. Dans cette étude nous avons choisi d'étudier le comportement d'éprouvettes cylindriques soumises à de nombreux cycles de grande déformation.

Les essais de fatigue oligocyclique sont effectués sur des éprouvettes semblables à celles utilisées en essai de traction conventionnel, c'est-à-dire taillées dans des fils fins (voir schéma de la Figure 5). Afin d'éviter le flambage, les essais sont menés en traction-traction entre une déformation maximale constante et une déformation minimale qui correspond à la contrainte positive fixée à 10 MPa. Le fait d'imposer une contrainte minimale plutôt qu'une déformation minimale (ce qui aurait été plus conventionnel) tient au fait qu'une déformation résiduelle importante s'accumule au cours des cycles, provoquant rapidement un basculement sur des contraintes de compression rendant l'essai infructueux (Maletta 2014).

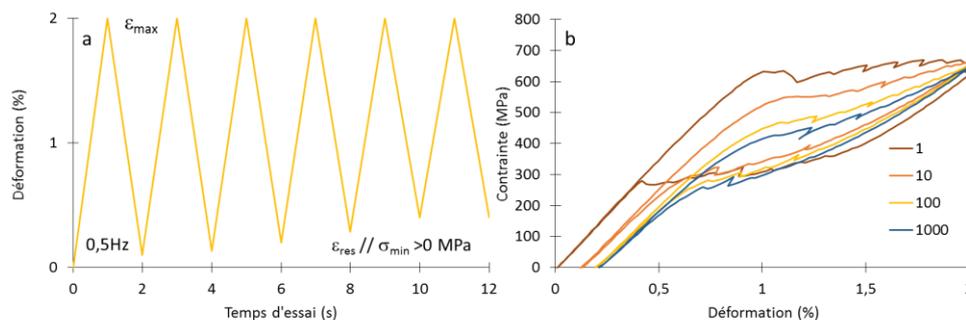


Figure 14 : a) Sollicitation en fatigue oligocyclique contrôlée par la déformation, un cycle entre  $\epsilon_{max}$  et  $\sigma_{min}$  dure 2s,  $\epsilon_{res}$  augmente avec les cycles, b) Tracé des cycles d'un NiTi cyclé à  $\epsilon_{max} = 2\%$ .

La fréquence choisie a été fixée à 0,5Hz (comme montré Figure 14 a) et les essais ont été réalisés à température fixe afin de s'affranchir des variations de réponse mécanique dues aux variations de température. Compte tenu de l'application visée, la température choisie est de 37°C, température du corps humain.

La déformation maximum ( $\epsilon_{\max}$ ) est choisie de 0,5% à 3% avec des pas de 0,5%. Ces essais permettent de caractériser la tenue en fatigue oligocyclique des alliages de l'étude, l'évolution de la déformation résiduelle et l'évolution des caractéristiques mécaniques comme on peut le voir Figure 14 b.

### 3. Essais de stabilité cyclique

Les essais de fatigue étant réalisés à une fréquence relativement élevée, il n'est pas aisé de suivre l'évolution de la transformation martensitique dans les alliages superélastiques. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer également des essais de stabilité cyclique à plus basse fréquence. La stabilité de la réponse mécanique des alliages est alors étudiée en les soumettant à 1000 cycles de déformation maximum 2% suivis d'une décharge à faible vitesse de déformation afin de pouvoir caractériser la transformation martensitique. Les essais ont été effectués à 0,01mm/s, soit une fréquence d'environ 0,015 Hz, afin de permettre l'observation, quand il y a lieu, du plateau de transformation martensitique induite par la contrainte (*Tobushi 1998*).

Ces essais permettent de suivre l'évolution du profil contrainte - déformation, de la déformation résiduelle, de la contrainte nécessaire à la transformation martensitique (s'il y a lieu) et d'autres caractéristiques au cours des cycles (module d'Young, aire de l'hystérésis de transformation, contrainte maximum à 2%...) (*Sheremetyev 2016*).

On pourra ainsi caractériser les alliages en discutant leur stabilité cyclique et l'évolution de leurs caractéristiques mécaniques pendant le cyclage.

## VI. Essais sur prototypes

Les prototypes usinés à Micro-Méga, dont le plan technique est présenté Figure 15, sont testés avec l'équipement dédié aux essais de suivi qualité intégrés à la production de limes endodontiques. Les tests standards sont les essais de torsion et de flexion ainsi que les essais de durée de vie en flexion. Les résultats de ces essais sur prototypes taillés dans les alliages de l'étude sont systématiquement comparés à ceux de prototypes taillés dans le NiTi utilisé actuellement pour la fabrication des limes. Enfin, un essai d'efficacité de coupe sur bloc en polymère a été implémenté afin d'évaluer la capacité du prototype à suivre et à préparer un

canal dentaire coudé.

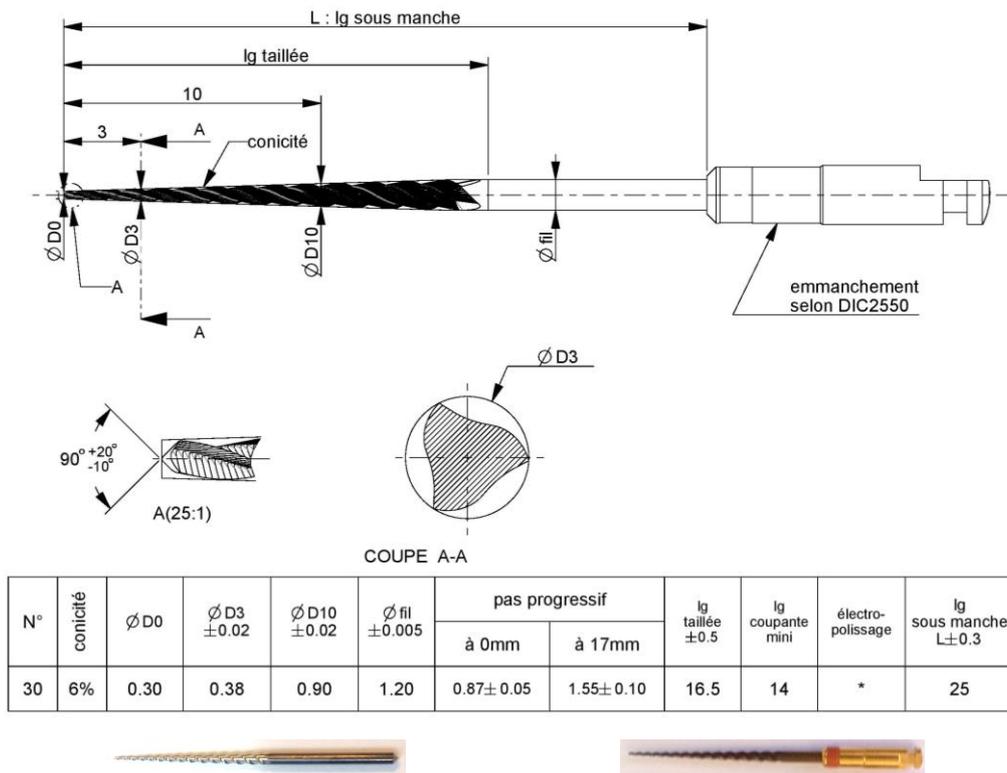


Figure 15 : Plan du prototype de lime endodontique ; en bas à gauche prototype non emmanché et prototype emmanché à droite.

## 1. Essais de torsion et de flexion

Pour un essai de torsion, la pointe du prototype est pincée dans un mors mobile et la partie non taillée est pincée dans un mors fixe équipé d'un capteur de couple. Le mors mobile est entraîné en rotation à une vitesse de rotation de 2 tours par minute et le couple nécessaire est relevé jusqu'à la rupture de la lime. Cet essai permet d'évaluer le comportement d'une lime et le couple maximum qu'elle est capable de délivrer si la pointe est bloquée dans un canal minéralisé par exemple.

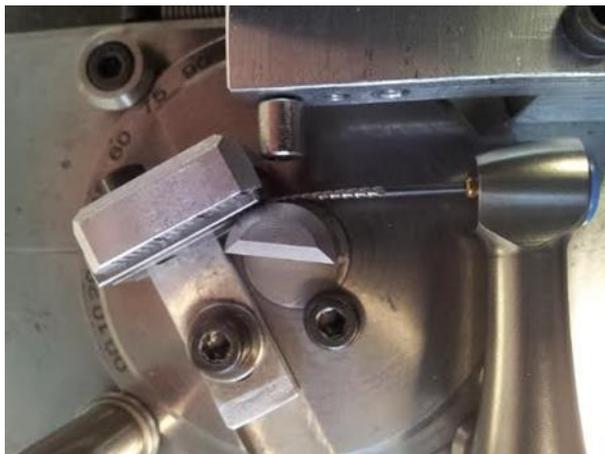


Figure 16 : Essai de torsion et de flexion.

Dans le cas d'un essai de flexion, la pointe de la lame taillée est positionnée dans un support équipé d'un capteur de couple comme montré Figure 16. Un bras mobile monté sur moteur permet de fléchir la pointe de la lame de 45° selon la norme ISO 3630-1 à une vitesse de 2 tours par minute puis de retourner à angle nul. Le couple est mesuré à la charge et à la décharge.

## 2. Durée de vie en flexion rotative

La lime est emmanchée (un prototype emmanché est montré Figure 15) afin d'être montée sur un micro-moteur qui l'entraînera en rotation. Le micro-moteur utilisé dans cette étude est un contre angle qui est l'équipement utilisé par les dentistes pour entrainer les fraises et les limes endodontiques.



*Figure 17 : Essai de durée de vie en rotation flexion à 30°.*

Les 3 premiers millimètres de la pointe sont pincés entre une plaque rainurée et un plot de 6 mm de rayon (voir Figure 17) afin d'imposer une courbure de 30° à la pointe de la lame. L'instrument est ensuite mis en rotation à 400 tours/minute et la durée de vie en flexion rotative est chronométrée (durée de rotation avant rupture).

## 3. Avancée dans canal dentaire artificiel

Les tests d'avancée dans canal dentaire artificiel permettent d'étudier la capacité de la lime à suivre un canal courbé pré-taillé dans un bloc polymère sans quitter ce canal, ce qui créerait une perforation et compliquerait le traitement. Le prototype doit préparer le canal en l'agrandissant de façon homogène, ce qui permet dans un traitement endodontique de nettoyer et ensuite de reboucher le canal.

Le montage utilisé est montré Figure 18. Le prototype emmanché est monté sur un contre angle et le moteur est réglé à 450 rpm (vitesse réelle de 423 rpm relevée au tachymètre). La lime entraînée en rotation avance dans le bloc polymère prétaillé à la forme d'un canal dentaire courbé. Des capteurs permettent de filmer l'essai et de relever le couple et la force pendant l'essai.

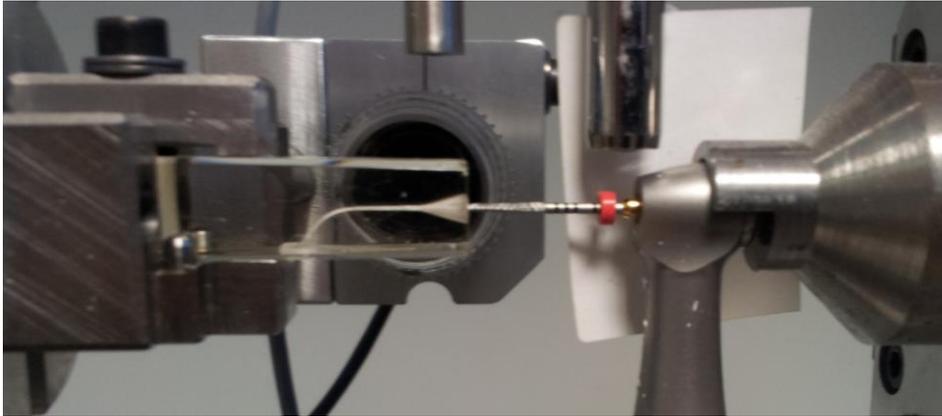


Figure 18 : Essai d'avancée dans canal dentaire artificiel.

Le programme utilisé est une avance de la lime à une vitesse de 0,5mm/s, la lime avançant par pas de 1 mm puis reculant de 0,5 mm entre chaque étape. Il s'agit de mimer le mouvement du praticien tout en établissant un protocole répétable afin de comparer le comportement des différents prototypes. Ce protocole est assez critique car, contrairement à ce qui est pratiqué pendant un acte d'endodontie, il ne prévoit pas d'étapes de lubrification du canal ou d'élimination des débris pendant le passage de la lime.

Une procédure proche de celles utilisées dans la pratique a été mise en place. Le canal artificiel va être préparé avec des limes manuelles et des limes en rotation continues montées sur contre angle. La séquence de préparation du canal est la suivante :

- Lime K : lime manuelle utilisée par le dentiste pour une première reconnaissance du canal.
- Lime G2 : lime en rotation continue, montée sur contre angle et utilisée avec le programme de test.
- Lime K : passage de la lime manuelle afin d'éliminer les débris dus à la lime G2.
- Lime Hero 642 : lime en rotation continue, montée sur contre angle, utilisée avec le programme de test.
- Lime K : élimination des débris dus à la lime Hero 642.
- Prototype : lime en rotation continue montée sur contre angle et utilisée avec le programme de test.

Ces essais permettent de comparer les propriétés des prototypes ayant un design identique mais taillés dans les différents alliages de l'étude ; ils permettront ainsi une discussion sur le potentiel des alliages à être utilisés dans cette application. Le design de lime utilisé dans cette étude a été choisi afin de faciliter l'usinage dans des matériaux aux comportements mécaniques

différents. De nouveaux designs de prototypes pourront être testés dans les alliages les plus intéressants et une étude avec des praticiens pourra être envisagée.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre les principales techniques expérimentales utilisées dans cette étude ont été développées. Les alliages, après fusion, subissent des traitements thermomécaniques qui permettent de modifier leur microstructure et leurs propriétés mécaniques. Le comportement en traction et la caractérisation fine des mécanismes de déformation (déformation élastique, transformation martensitique et déformation plastique) sont évalués par diffraction des rayons X *in situ* au moyen d'un grand instrument le synchrotron de l'ESRF. Les techniques d'évaluation de la tenue en fatigue des alliages superélastiques ainsi que du comportement de prototypes de lime endodontique taillés dans les alliages de l'étude sont exposées.



# Chapitre III Etat métallurgique et mécanique des alliages étudiés

I.	Introduction.....	69
II.	Les différents états des alliages étudiés.....	70
III.	Caractérisations microstructurales.....	71
1.	Microstructures.....	71
2.	Constitution de phases .....	73
3.	Textures cristallographiques.....	75
IV.	Caractérisations mécaniques.....	78
1.	Essais de traction à rupture.....	78
2.	Essais de traction cycliques.....	80
V.	Relations microstructure-superélasticité .....	84
VI.	Conclusion .....	86



# I. Introduction

Les alliages actuellement utilisés pour la fabrication d'instruments endodontiques sont l'acier inoxydable et les alliages NiTi. Grâce à la superélasticité qu'ils présentent, seuls les alliages NiTi sont utilisés pour les outils en rotation continue montés sur contre angle. Mais aucune alternative n'existe pour le moment sur le marché.

Les alliages utilisés dans cette étude sont des alliages  $\beta$  métastable uniquement composés d'éléments biocompatibles. En maîtrisant la composition et les traitements thermomécaniques il est possible d'obtenir pour certaines compositions une transformation de phase induite par la contrainte et donc un comportement superélastique. Les alliages  $\beta$  métastable présentent de plus un module d'élasticité relativement faible qui contribue à la biocompatibilité mécanique de ces alliages. La présente étude porte sur plusieurs alliages  $\beta$  métastable dont les propriétés vont être comparées à l'alliage NiTi actuellement utilisé pour la fabrication des limes endodontiques de Micro-Méga.

Afin de proposer un alliage disponible industriellement, l'alliage « Beta III » de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (mass. %) est évalué. Cet alliage  $\beta$  métastable est utilisé dans l'orthodontie et n'a jamais été, à notre connaissance, envisagé pour une utilisation dans l'endodontie. Son utilisation antérieure dans l'orthodontie pourrait permettre une commercialisation et un marquage CE facilités dans le domaine endodontique. Le Beta III est un alliage mis au point dans les années 1970 par le Crucible Research Center aux USA et a fait l'objet d'un brevet pour applications orthodontiques en 1979 (l'invention est entrée dans le domaine public depuis 1999). L'alliage contient 11,5 %mass. de molybdène, ce qui permet d'abaisser la température de transition, 6% mass. de Zr et 4,5% mass. de Sn sont ajoutés pour augmenter la stabilité de la phase  $\beta$ .

Deux alliages innovants et élaborés au laboratoire sont aussi étudiés, le Ti2448 et le Ti2334 dont les compositions sont rappelées dans le Tableau 1. L'alliage Ti2448 a fait l'objet d'une précédente thèse au laboratoire et présente des propriétés intéressantes comme un bas module d'élasticité, une résistance mécanique élevée et une ductilité importante en plus de leurs propriétés superélastiques (*Hao 2007, Zhang 2011, Yang 2015*). L'alliage Ti2448 a été initialement élaboré par Hao et al. (2006) sur la base d'un alliage Ti-Nb binaire et, à la suite de nombreuses itérations, la composition Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass. %) a finalement été sélectionnée car elle présente une meilleure superélasticité après mise en solution solide et trempe.

L'alliage Ti2334 est un alliage récemment développé au laboratoire présentant des propriétés mécaniques et de superélasticité qui rendent son étude intéressante pour l'application endodontique (*Ijaz 2016*). L'alliage Ti2334 a été développé en optimisant la composition pour avoir une transformation de phase induite par la contrainte à température ambiante. Le taux d'hafnium a été choisi à 23%at., ce qui correspond sur le diagramme de phase binaire Ti-Hf à la plus basse température de transus  $\beta$ . Afin d'abaisser encore la température du transus  $\beta$

(supérieure à 800°C dans l’alliage binaire), 3%at. de molybdène sont ajoutés afin de permettre de retenir la phase  $\beta$  par trempe. Le molybdène a de plus un effet durcissant en solution solide. Afin d’empêcher la formation de phase oméga et donc d’améliorer les propriétés superélastiques de l’alliage, 4% at. d’étain (Sn) ont été ajoutés (*Maeshima 2004, De Mello 2015, Ijaz 2016*).

Tableau 1 : Composition nominales des alliages.

Eléments		Ti	Ni	Mo	Nb	Hf	Zr	Sn	Provenance
<b>NiTi</b>	Mass.%	44	56						Euroflex
	At.%	49,1	50,9						
<b>Beta III</b>	Mass.%	78		11,5			6	4,5	Fort Wayne
	At.%	88		6,5			3,5	4	
<b>Ti2448</b>	Mass.%	64			24		4	8	Alliage laboratoire
	At.%	78,3			15,1		2,6	3,9	
<b>Ti2334</b>	Mass.%	40,8		3,5		50		5,8	Alliage laboratoire
	At.%	70		3		23		4	

## II. Les différents états des alliages étudiés

Une fois élaborés, les alliages du laboratoire subissent un traitement d’homogénéisation puis sont mis en forme par tréfilage par la société AMF. Les fils sont taillés en prototypes ou en éprouvettes de traction cylindriques et peuvent subir des traitements thermiques avant d’être caractérisés.

L’alliage de NiTi est testé tel que reçu du fournisseur Euroflex, car c’est cet état qui est utilisé pour l’usinage des limes actuellement sur le marché.

L’alliage Beta III, vendu par Fort Wayne Metals, est testé dans trois états (voir Tableau 2) : tel que reçu (tréfilé), ST (traitement de remise en solution au-dessus du transus  $\beta$  + trempe afin de retenir la microstructure  $\beta$ ) et un traitement thermique court (TC) réalisé à 800°C pendant 30 sec à partir de l’état écroui. Ce type de traitement a été étudié par Cai et al. (2013a) qui ont montré que les traitements courts peuvent améliorer les propriétés mécaniques. Ce dernier traitement a de plus comme intérêt qu’il est facilement industrialisable au sein de l’entreprise Micro-Mega (800°C étant la température maximale atteignable avec le four actuellement en place au sein de l’entreprise).

Les alliages Ti2448 et Ti2334 sont testés après un traitement de mise en solution au-dessus du transus  $\beta$  suivi d’une trempe. Les températures utilisées pour le traitement thermique de mise en solution solide ont été déterminées grâce à des études préliminaires et sont données dans le Tableau 2 (*Yang 2015, Ijaz 2016*). Il est à noter que l’alliage Ti2334 n’a pas pu être tréfilé pendant le présent travail faute de temps mais devra être étudié ultérieurement.

Tableau 2 : Etats des différents alliages de l'étude.

<i>Désignation alliage</i>	<i>Tel que tréfilé (écroui)</i>	<i>Traitement de solution solide suivi d'une trempe (ST)</i>	<i>Traitement thermique court (TC)</i>
<i>NiTi</i>	<i>X</i>	-	-
<i>Beta III</i>	<i>X</i>	<i>950°C – 30 min sous vide + trempe</i>	<i>800°C – 30s sous air</i>
<i>Ti2448</i>	<i>X</i>	<i>900°C – 30 min sous vide + trempe</i>	-
<i>Ti2334</i>	-	<i>800°C – 30 min sous vide + trempe</i>	-

L'utilisation des alliages tels que tréfilés peut être particulièrement intéressante dans l'application industrielle car elle entraîne une réduction du temps et des coûts de production. Effectuer sur ces alliages un traitement de mise en solution solide suivi d'une trempe pourra par contre permettre l'obtention d'une meilleure superélasticité. Ces différents états d'alliage sont étudiés afin d'obtenir un compromis entre coût et propriétés mécaniques.

### III. Caractérisations microstructurales

#### 1. Microstructures

Les micrographies optiques présentées Figure 1 et Figure 2 montrent la microstructure des différents alliages de l'étude. Les micrographies de l'alliage Beta III tréfilé et de l'alliage Beta III ayant subi le traitement thermique court (TC) montrent des microstructures très écrouies par la déformation plastique intense avec de larges bandes de déformations (Figure 1 a et b).

L'alliage Ti2448 tréfilé montre une microstructure très déformée partiellement restaurée par le traitement de redressage du fil à haute température et sous charge (Figure 1 e). L'alliage Beta III ayant subi le traitement de mise en solution suivi d'une trempe (ST) montre une microstructure composée de gros grains équiaxes d'une centaine de micromètres (Figure 1 c).

Les alliages Ti2448 ST et Ti2334 ST montrent tous deux une microstructure composée de grains équiaxes de plus petite taille comprise entre 50 et 70 $\mu$ m (Figure 1 d et f). Le traitement thermique de mise en solution solide suivi de la trempe a donc permis d'homogénéiser la microstructure.

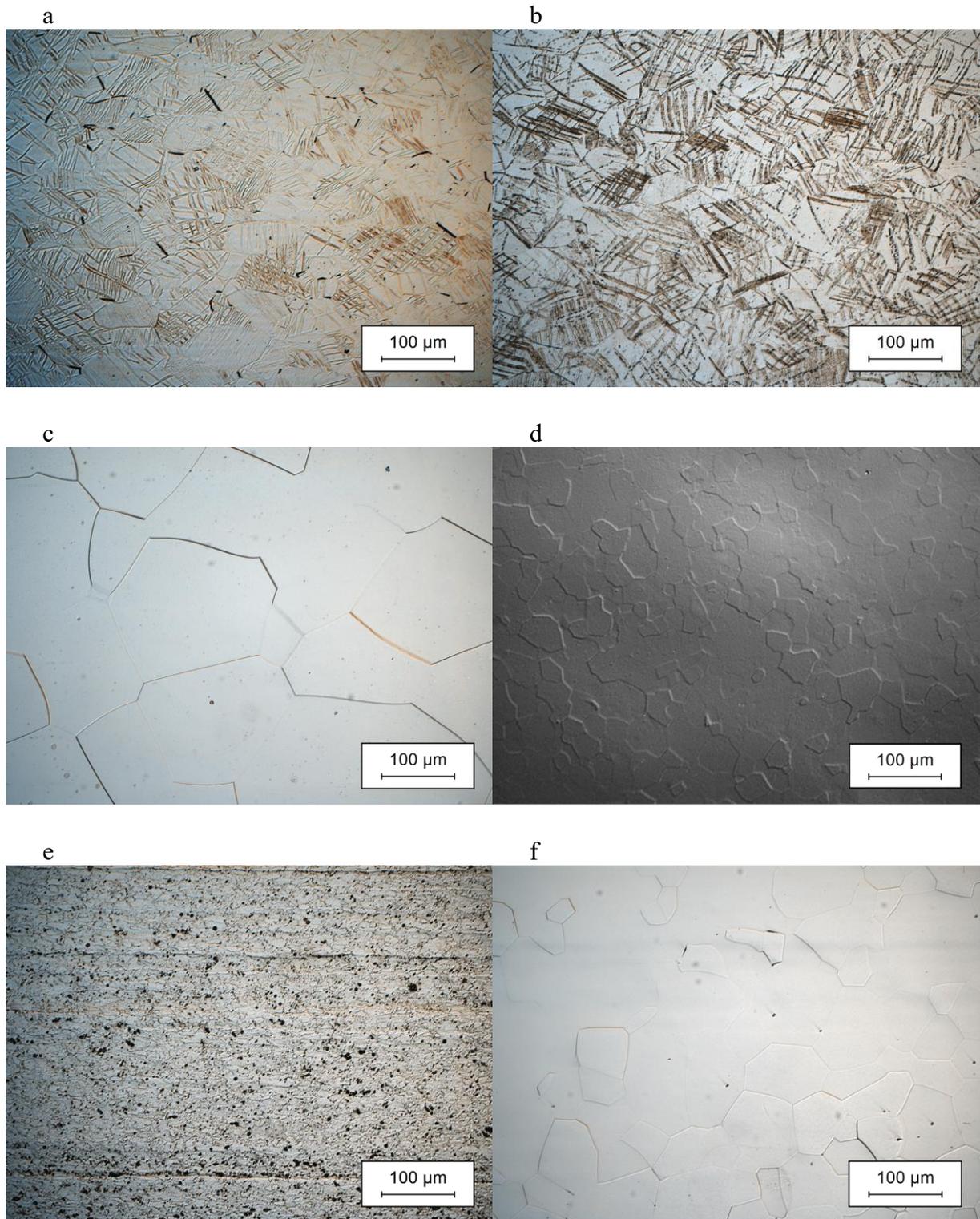


Figure 1 : Micrographies optiques des alliages de l'étude : Beta III tréfilé (a), TC (b) et ST (c), Ti2334 ST (d), Ti2448 tréfilé (e) et ST (f).

Le NiTi utilisé dans cette étude possède une microstructure très fine et il est malaisé de l'observer en microscopie optique. Les reliefs révélés par l'attaque chimique semblent principalement dus à la préparation de l'échantillon (Figure 2a). Une analyse par microscopie

électronique à transmission a permis de montrer que les grains mesurent une centaine de nanomètres seulement (Figure 2b), expliquant la difficulté d'observation en microscopie optique. Un cliché de diffraction électronique permet également de vérifier que l'alliage NiTi est bien austénitique (B2) à température ambiante (Figure 2b).

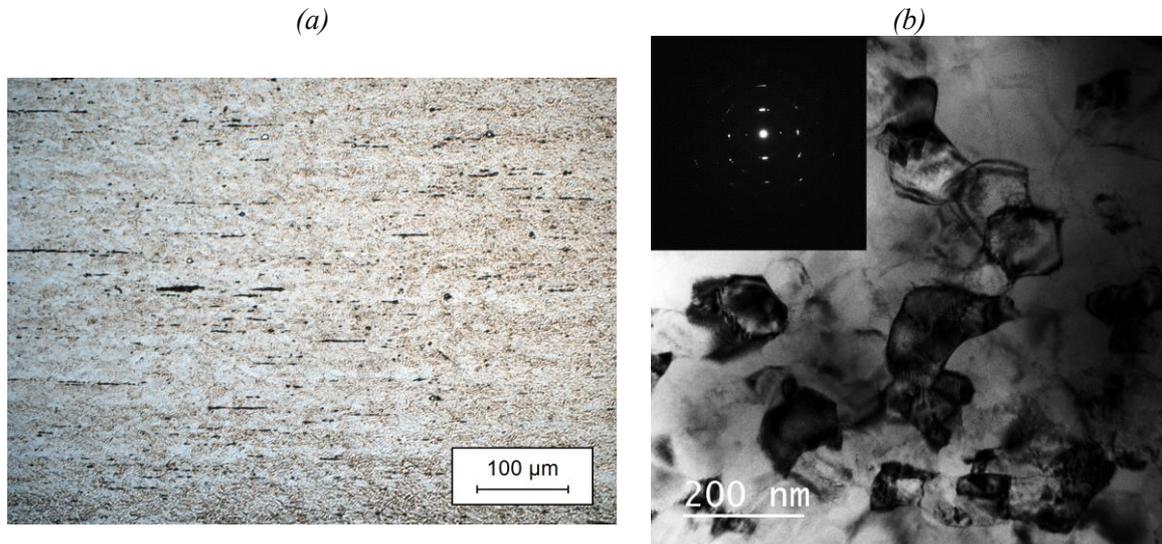


Figure 2 : Micrographie optique du NiTi (a), micrographie électronique en transmission (champ clair) et cliché de diffraction électronique associé (b).

## 2. Constitution de phases

Les diffractogrammes de rayons X des alliages de l'étude obtenus à l'ESRF en l'absence de contrainte appliquée sont visibles Figure 3. Le NiTi montre une microstructure composée uniquement de phase B2 austénitique. Les pics sont assez fins et les pics relatifs aux plans (011) et (112) sont très intenses car le tréfilage a induit une forte texture dans l'alliage.

Les profils de diffraction des rayons X obtenus pour les alliages Beta III, Ti2448 et Ti2334 ayant subi un traitement de mise en solution suivi d'une trempe (ST) présentent des pics très fins qui correspondent à la phase austénitique  $\beta$  (Figure 3 c, e, f). Dans le cas de l'alliage Beta III dans l'état tréfilé et TC, les pics de diffractions correspondent aussi à la phase  $\beta$  mais sont plus larges. Les défauts induits par la déformation plastique intense du tréfilage peuvent expliquer la largeur des pics dans ces alliages qui n'ont pas été recristallisés. Leur intensité relative sera influencée par la texture de l'alliage.

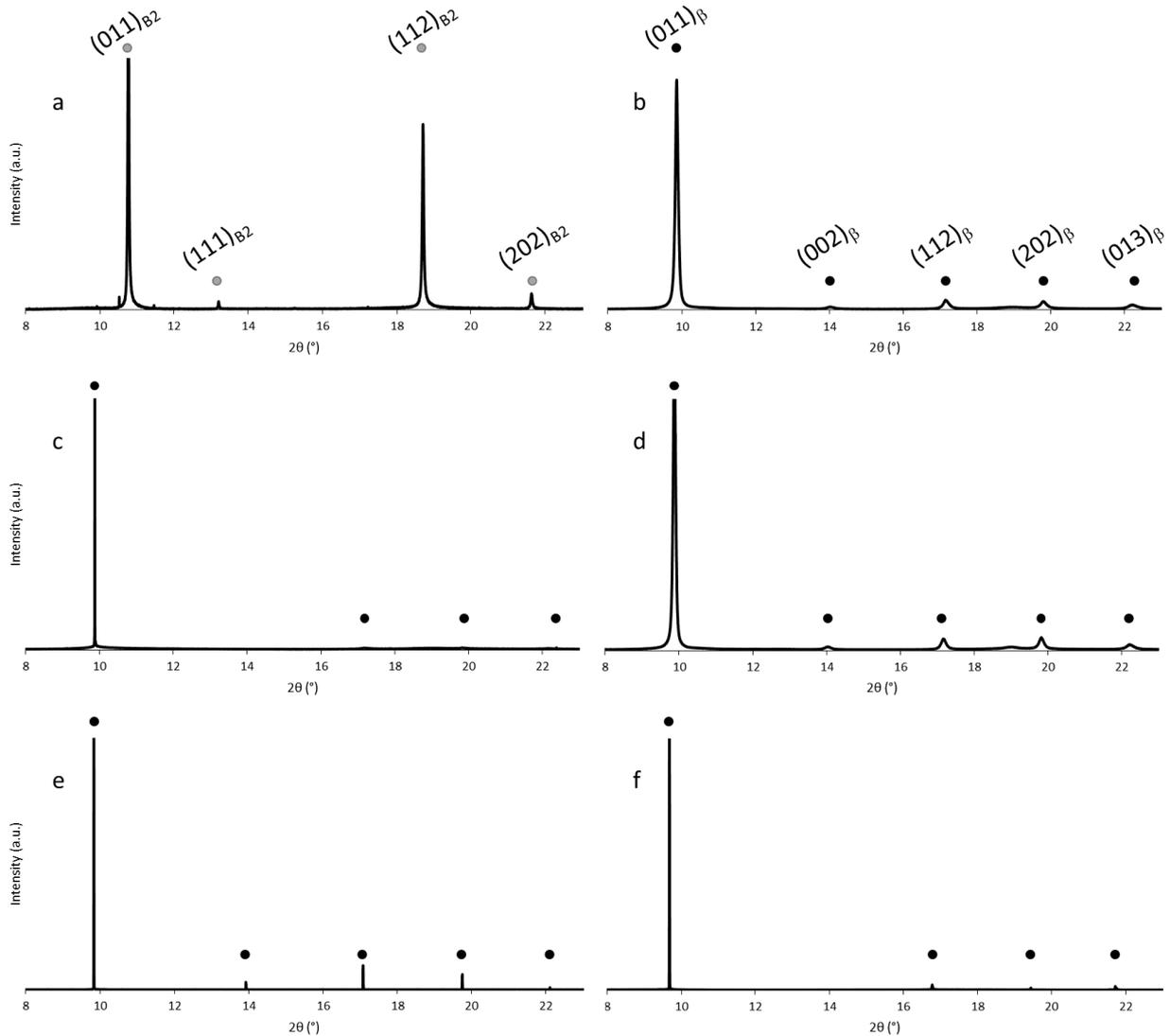


Figure 3 : Diffractogrammes X des alliages de l'étude obtenus à l'ESRF, les diffractogrammes a, b, c, d, e, f correspondent respectivement au NiTi, Beta III écroui, Beta III ST, Beta III TC, Ti2448 ST et Ti2334 ST.

Les paramètres de maille calculés à partir des diffractogrammes des alliages de l'étude sont reportés Tableau 3. Les données trouvées pour le NiTi sont en accord avec celles données dans la littérature pour les alliages binaires austénitiques NiTi (*Isola 2014*). Les paramètres de maille du Beta III écroui, mis en solution puis trempé (ST) et après un traitement thermique court (TC) sont proches. Le Beta III ST présente un paramètre de maille légèrement inférieur à celui des alliages Beta III tréfilé et TC, qui est dû à la relaxation des contraintes internes pendant le traitement thermique qui avaient été induites par la déformation plastique intense. Le paramètre de maille calculé pour l'alliage Ti2448 ST est de 0,32988 nm ce qui est proche des valeurs déterminées dans des travaux précédents (*Hao 2006, Yang 2015*).

On peut remarquer que parmi les alliages de titane  $\beta$  métastable, le Ti2334 ST est l'alliage possédant le plus grand paramètre de maille à cause de la présence d'hafnium qui possède un

rayon atomique supérieur à celui du niobium et du molybdène ( $R_{Mo} = 140,0$  pm,  $R_{Nb} = 146,8$  pm, et  $R_{Hf} = 158,0$  pm,  $R_{Ti} = 146,2$  pm) (*Teatum 1960*).

Tableau 3 : paramètres de maille de la phase B2 (cubique centrée ordonnée) du NiTi et de la phase  $\beta$  (cubique centrée) des alliages de titane  $\beta$  métastable.

<i>Alliage</i>	<i>Phase</i>	<i>Paramètre a</i>
<i>NiTi</i>	<i>B2</i>	<i>0,30141 nm</i>
<i>Beta III écroui</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>0,32840 nm</i>
<i>Beta III TC</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>0,32835 nm</i>
<i>Beta III ST</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>0,32740 nm</i>
<i>Ti2448 ST</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>0,32988 nm</i>
<i>Ti2334 ST</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>0,33535 nm</i>

### 3. Textures cristallographiques

Des études précédentes ont montré que la texture cristallographique avait une influence sur la propriété de superélasticité par transformation de l'austénite  $\beta$  vers la martensite  $\alpha'$ . Dans un alliage Ti-22Nb-6Ta monocristallin par exemple, Kim et al. (2006a) ont calculé la déformation maximale associée à la transformation martensitique en fonction de l'orientation cristallographique du monocristal par rapport à la direction de sollicitation. Ils ont représenté la déformation due à la transformation martensitique en fonction de la direction de sollicitation sous la forme d'une figure inverse de pôles représentée Figure 4.

La déformation associée à la transformation sera donc maximale si la maille d'austénite est sollicitée selon une direction  $\langle 011 \rangle_{\beta}$ . Pour un polycristal, la superélasticité sera alors maximale pour un alliage très texturé de manière à avoir des directions  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  selon la direction de sollicitation. Ces résultats expliquent aussi l'anisotropie de réponse mécanique dans ces alliages. Ce chapitre n'a pas vocation à être une étude approfondie et exhaustive de la texture des alliages de l'étude mais à discuter de la texture de deux alliages et par la suite de son effet sur la superélasticité. La texture de deux alliages a été évaluée par EBSD : celle du fil de Beta III ST, intéressant pour notre application car disponible sur le marché et celle d'une tôle de Ti2334 ST qui montre une excellente superélasticité, comme cela sera montré dans le paragraphe caractérisation mécanique (IV).

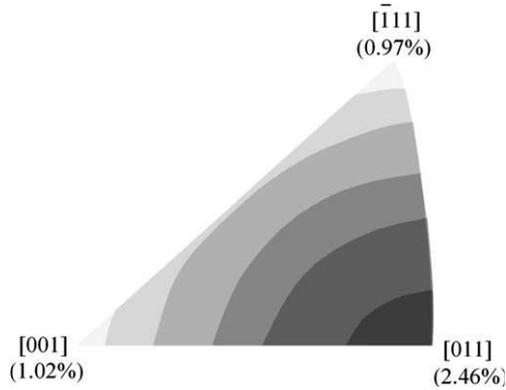


Figure 4 : Calcul de la déformation associée à la transformation martensitique induite sous contrainte selon l'orientation de la sollicitation pour un monocristal austénitique de Ti-22Nb-6Ta.

Une cartographie EBSD du Beta III ST est visible Figure 5. La zone étudiée a une dimension de 1980 x 660  $\mu\text{m}$  et a été cartographiée avec un pas de 9  $\mu\text{m}$ . Chaque grain est coloré selon son orientation cristallographique à l'aide du code couleur donné sur la Figure 5. Dans cet alliage, la déformation sévère induite par le tréfilage effectué par Fort Wayne Metals nous conduit à attendre une texture de fibre. L'axe x est défini parallèle à la direction de tréfilage, les axes y et z sont inscrits dans la section normale du fil et devraient montrer un comportement similaire. Cependant, seule une densité de pôles  $\{100\}_\beta$  dans la direction de tréfilage (donc la direction de traction) légèrement plus importante est observée. La faible texture de cet alliage conduit à une direction de sollicitation principalement selon la direction  $[100]_\beta$ .

Cette texture n'est donc pas idéalement orientée pour bénéficier d'une déformation associée à la transformation martensitique maximale. Les alliages Beta III écroui et Beta III TC n'ont pas pu être cartographiés car leurs microstructures étaient beaucoup trop écrouies pour obtenir des clichés exploitables.

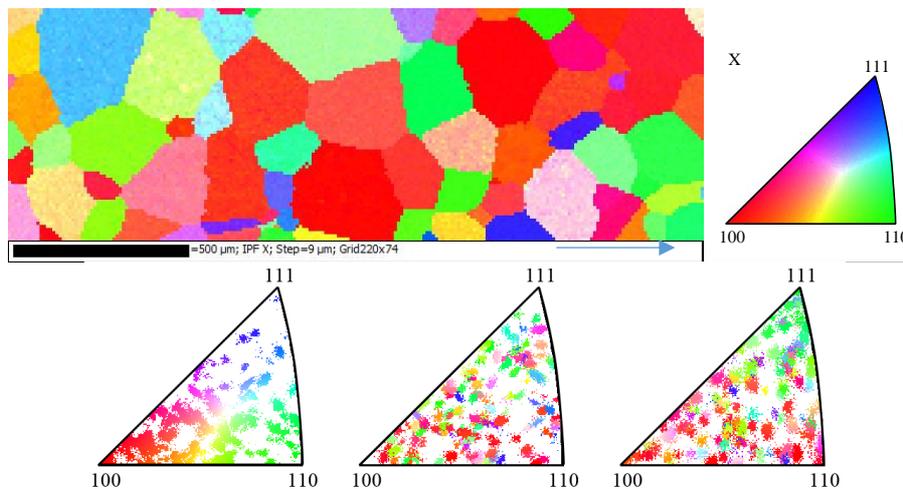


Figure 5 : Cartographie EBSD du fil Beta III ST et figure de pôle inverse, code couleur selon X : en rouge les grains dont les directions  $\langle 100 \rangle$  sont alignées avec la direction de tréfilage (flèche).

Une cartographie EBSD du Ti2334 ST sous forme de plaque, laminé avec un taux de 95% de réduction d'épaisseur et recristallisé à 800°C pendant 30min suivi d'une trempe est visible Figure 6. La zone étudiée a une dimension de 2040 x 152  $\mu\text{m}$  et a été cartographiée avec un pas de 10 $\mu\text{m}$ . Chaque grain est coloré selon son orientation cristallographique à l'aide du code couleur donné sur la Figure 6.

Le Ti2334 ST montre une très forte texture avec une concentration de pôles  $\{110\}_\beta$  selon la direction de laminage, qui est aussi la direction de sollicitation en traction. Cette texture optimale permet d'attendre un grand taux de déformation due à la transformation martensitique induite sous contrainte. Couplée au paramètre de maille important du Ti2334, cette texture favorable permet d'espérer un comportement superélastique caractérisé par une grande déformation recouvrable par transformation martensitique.

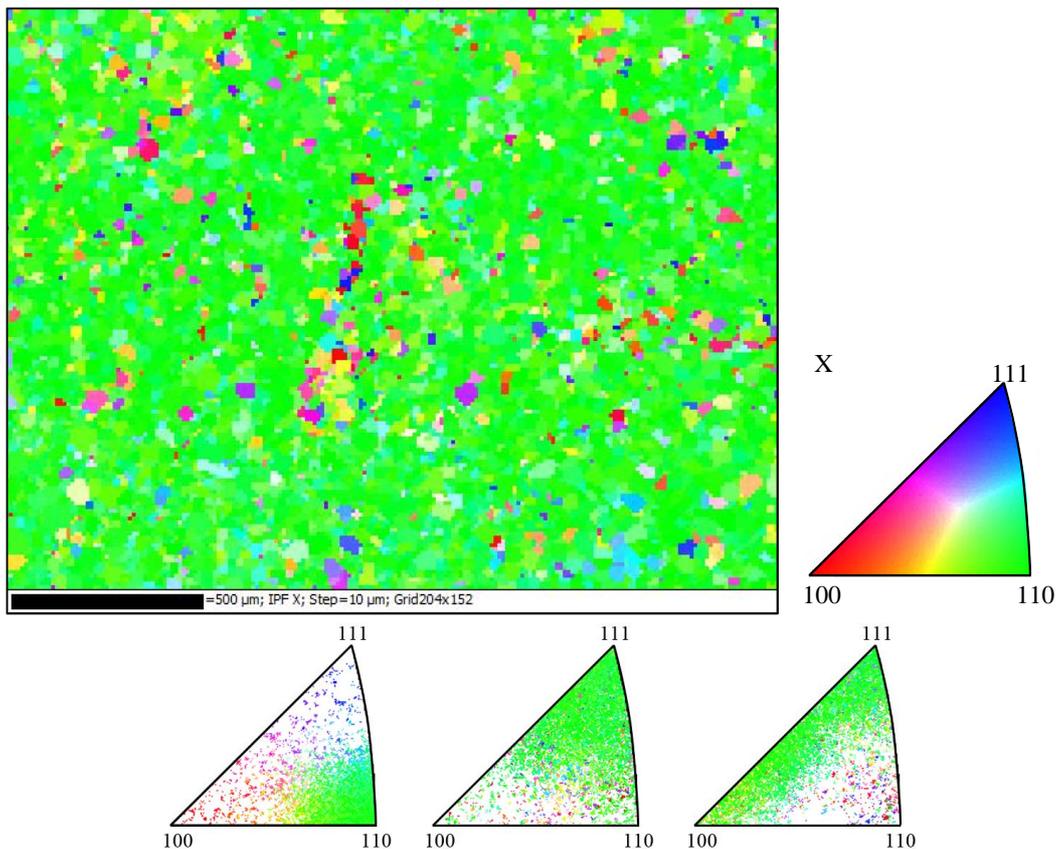


Figure 6 : Cartographie EBSD d'une tôle de Ti2334 ST (800°C-30min) et figure de pole inverse, code couleur selon X : en vert les grains dont les directions  $\langle 110 \rangle$  sont alignées avec la direction de laminage.

## IV. Caractérisations mécaniques

### 1. Essais de traction à rupture

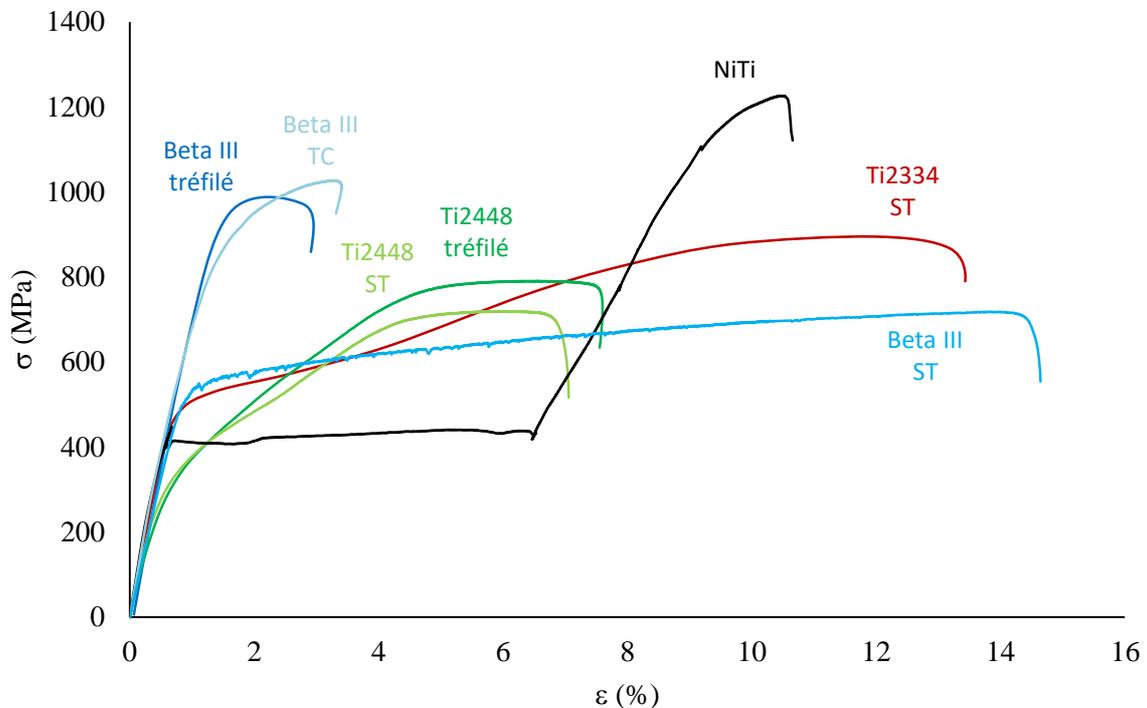


Figure 7 : Courbes contrainte-déformation des alliages de cette étude. Les alliages sont représentés par différentes couleurs : NiTi : noir, Beta III tréfilé : bleu clair, Beta III ST : bleu, Beta III TC : bleu foncé, Ti2448 tréfilé : vert foncé, Ti2448 ST : vert clair, Ti2334 ST : rouge.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées à partir d'essais de traction conventionnels avec un taux de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes de traction sont montrées Figure 7 et les propriétés mécaniques générales sont relevées dans le Tableau 4 (élongation à rupture, contrainte maximum et module d'Young). La pente à l'origine des courbes contrainte-déformation est mesurée afin de déterminer le module d'Young de chaque alliage. Comme les alliages présentent pour la plupart une transformation de phase induite par la contrainte, c'est le module d'Young initial de l'alliage austénitique qui est mesuré ici.

Les alliages beta III ST et Ti2334 ST montrent une élongation à rupture assez élevée à environ 14% d'allongement à la rupture et présentent une déformation plastique avant rupture relativement importante. Bien que le NiTi présente lui aussi un allongement à rupture important (11%), il ne se déforme pratiquement pas de manière plastique et, de ce fait, possède un comportement de type plutôt fragile par rapport aux alliages de titane  $\beta$  métastable ST. Pour le NiTi, l'allongement à rupture élevé qui est observé est uniquement dû à la très grande superélasticité que possède cet alliage comme l'atteste la présence du très long palier en contrainte qui s'étend sur environ 6% de déformation. Les contraintes à rupture des alliages

Beta III tréfilé et TC et NiTi sont importantes (990-1200 MPa) et on constate bien que les alliages de titane  $\beta$  métastable ayant subi un traitement de mise en solution puis trempe montrent globalement des contraintes maximum plus faibles (700-900 MPa). La déformation plastique des alliages de type  $\beta$  permettrait dans l'application endodontique de prévoir la rupture de la lime et pourrait ainsi éviter les ruptures intempestives que le NiTi peut montrer (justement dues au fait qu'il ne présente quasiment pas de déformation plastique avant rupture).

Comme mentionné précédemment, l'alliage NiTi présente un plateau de déformation à contrainte constante très marqué. La microstructure initiale de l'alliage étant austénitique, ce comportement non linéaire correspond à la transformation de l'austénite en martensite induite par la contrainte. Cependant, les courbes de traction des alliages Ti2334 et Ti2448 montrent également un comportement non linéaire (bien que beaucoup moins marqué que dans le cas du NiTi) qui atteste là aussi d'un comportement superélastique du fait d'une transformation martensitique sous contrainte qui intervient également dans ces alliages. Les plateaux de transformation martensitique sont plus ou moins marqués en fonction de l'état métallurgique de l'alliage et on peut voir que le Ti2448 ST présente une rupture de pente plus marquée que le Ti2448 tréfilé. La texture de l'alliage influe aussi sur la forme de la courbe contrainte déformation. En effet selon l'orientation du grain d'austénite par rapport à la direction de sollicitation la contrainte nécessaire à la transformation peut varier : un alliage très texturé devrait alors montrer un plateau très plat en contrainte car tous les grains orientés de la même manière se transforment à une même contrainte (une étude montre d'ailleurs qu'un alliage Ti2448 monocristallin présente un plateau parfaitement plat (Zhang 2011)).

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques des alliages étudiés.

<i>alliage</i>	<i>Elongation à la rupture (%)</i>	<i>Contrainte maximale (MPa)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>
<i>NiTi</i>	10,6	1420	89
<i>Beta III tréfilé</i>	3,4	1030	85
<i>Beta III TC</i>	2,8	990	77
<i>Beta III ST</i>	14,5	720	66
<i>Ti 2448 tréfilé</i>	7,6	791	55
<i>Ti 2448 ST</i>	7	719	57
<i>Ti 2334 ST</i>	13,2	888	55

Les alliages Beta III montrent un comportement plus conventionnel avec une déformation élastique qui semble quasi-linéaire, suivie d'une déformation plastique avant rupture. L'important effet du traitement thermique de mise en solution suivi de trempe sur la ductilité peut être relevé, au détriment de la contrainte maximale qui est moins élevée que dans le cas d'un Beta III écroui. Le traitement thermique court à 800°C permet une légère baisse du module d'élasticité mais semble réduire la ductilité de l'alliage (comportement dû à une recristallisation incomplète). Les alliages Beta III tréfilé, TC et ST présentent des modules d'Young différents :

le Beta III présente un module élevé à 85GPa alors que le Beta III ST a un module de 66GPa, le Beta III TC ayant un module intermédiaire de 77GPa. Ce phénomène peut être expliqué car le Beta III tréfilé est très déformé. Il est alors possible qu'il contienne de la martensite  $\alpha''$  et peut de plus avoir subi des revenus industriels qui stabilisent des précipités comme la phase  $\omega$ . Or, la phase  $\omega$  est une phase très dure avec un module d'Young qui peut aller de 120 GPa à 160 GPa (*Tane 2013*), et peut ne pas être facilement discernable en DRX si elle est en faible quantité. La présence de phase  $\alpha''$  dans l'alliage tréfilé peut aussi expliquer un module d'Young plus élevé car, comme le montre une étude sur deux alliages de composition proche le Ti-25Ta-25Nb et le Ti-25Ta-20Nb respectivement superélastique et mémoire de forme, le Ti-25Ta-25Nb composé de phase  $\beta$  montre un module d'Young de 55GPa tandis que le Ti-25Ta-20Nb composé entièrement de martensite  $\alpha''$  à température ambiante présente un module bien supérieur de 87GPa (*Bertrand 2010, 2016*).

## 2. Essais de traction cycliques

Le but de ces essais est de déterminer la déformation recouvrable qui ne peut pas être déterminée par un essai conventionnel. Lors de ces essais en charge et décharge, la déformation est incrémentée jusqu'à la rupture par pas de 0,5% ou de 1% pour analyser l'évolution de la déformation recouvrable. Dans le cas particulier des alliages superélastiques, c'est l'essai le plus pertinent pour permettre de caractériser la superélasticité. En effet, la superélasticité des alliages est mise en évidence notamment par la présence d'hystérésis de traction (le non recouvrement des courbes de charge et décharge).

Les courbes de traction cycliques des alliages de l'étude sont tracées Figure 8 et Figure 9. Le NiTi montre une déformation recouvrable très importante avec un plateau de transformation plat comme cela a été vu sur l'essai de traction simple. Le plateau de transformation inverse ( $M \rightarrow A$ ) est également plat et une hystérésis est bien marquée entre la contrainte de transformation martensitique (410 MPa) et la contrainte de transformation inverse (200 MPa). La déformation est totalement recouvrée jusqu'à 8% de déformation et est entièrement accommodée par la transformation martensitique réversible. Un dernier point important à rappeler est que la rupture a lieu quasiment sans déformation plastique.

Les alliages  $\beta$  métastable élaborés en laboratoire montrent un comportement classique pour des alliages de titane superélastiques, avec une première étape de déformation linéaire, une première rupture de pente qui correspond au début de la transformation martensitique, puis une deuxième rupture de pente qui marque le début de la déformation plastique jusqu'à rupture. Une hystérésis de déformation est bien visible, elle est due à la transformation martensitique induite par la contrainte et sa transformation inverse. La déformation est d'abord parfaitement recouvrée jusqu'à 2,5% pour le Ti2448 et 3% pour le Ti2334. A plus haute déformation appliquée, une déformation plastique résiduelle commence à s'accumuler, liée notamment à la formation et au glissement de dislocations et/ou à l'activation de systèmes de maclage. Il est à

noter que le Ti2448 est ici testé sous forme de fil et les propriétés mécaniques obtenues sont légèrement inférieures à celles rapportées dans la littérature pour des éprouvettes plates.

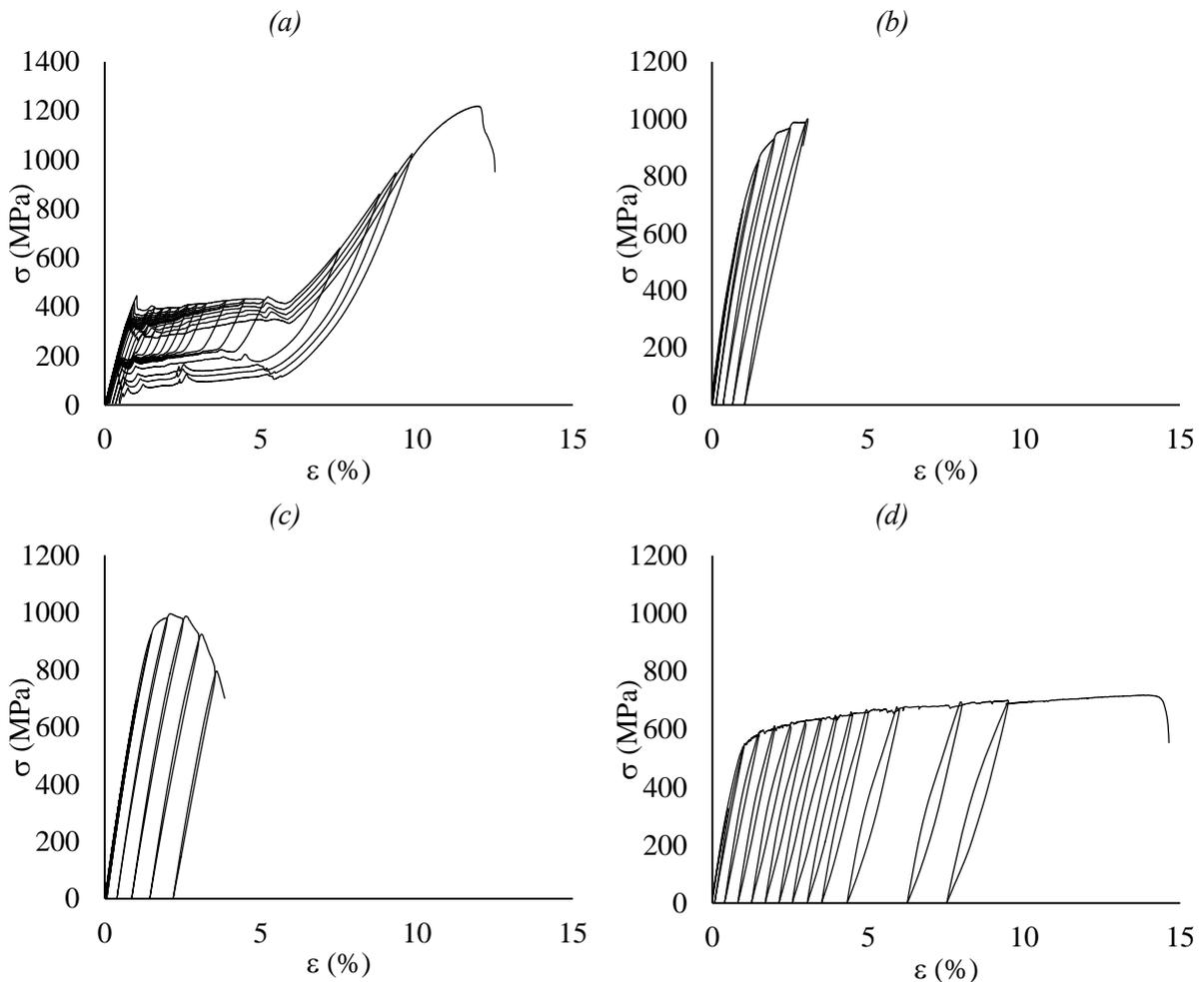


Figure 8 : courbes de traction cycliques des alliages de l'étude NiTi (a), Beta III tréfilé (b), Beta III TC (c), Beta III ST (d).

Le Ti2334 est le premier alliage du système Ti-Hf qui présente des propriétés superélastiques à avoir été élaboré. Il montre une déformation recouvrable maximale de plus de 4%. Cette superélasticité est supérieure aux valeurs obtenues dans la plupart des systèmes d'alliages de titane  $\beta$  métastable étudiés jusqu'à présent. Ces valeurs permettent d'envisager des propriétés comparables à celles du système Ti-Zr (7% de déformation recouvrable (*Ijaz 2015*)) grâce à une optimisation des traitements thermomécaniques appliqués.

A partir des courbes de traction simple, les alliages Beta III semblent montrer un comportement conventionnel, mais les courbes de traction cycliques permettent de nuancer ce jugement. En effet, au début de l'essai, les courbes à la charge et à la décharge se superposent parfaitement jusqu'au début de la déformation plastique, alors qu'à partir du début du domaine plastique, une hystérésis entre les courbes de charge et décharge apparaît. L'aire de cette

hystérésis est d'abord faible, puis augmente avec la déformation appliquée, ce qui montre bien que la déformation recouvrée n'est pas uniquement due à la déformation élastique linéaire.

Ce comportement pseudoélastique est le plus visible sur la courbe de traction cyclique du Beta III ST. De plus, la rupture de pente se fait plus marquée aux grandes déformations, montrant que la superélasticité augmente avec la déformation appliquée. Dans les alliages Beta III tréfilé, TC et ST, la transformation martensitique semble apparaître au niveau du domaine de déformation plastique. Le Beta III TC semble être l'alliage qui montre le moins d'hystérésis de transformation. Le traitement court a peut être ici nuï aux propriétés superélastiques mais la déformation recouvrable, quasi linéaire, est tout de même encore de 1,5%. Cet alliage semble donc montrer une très bonne élasticité, potentiellement couplée à une transformation martensitique réversible.

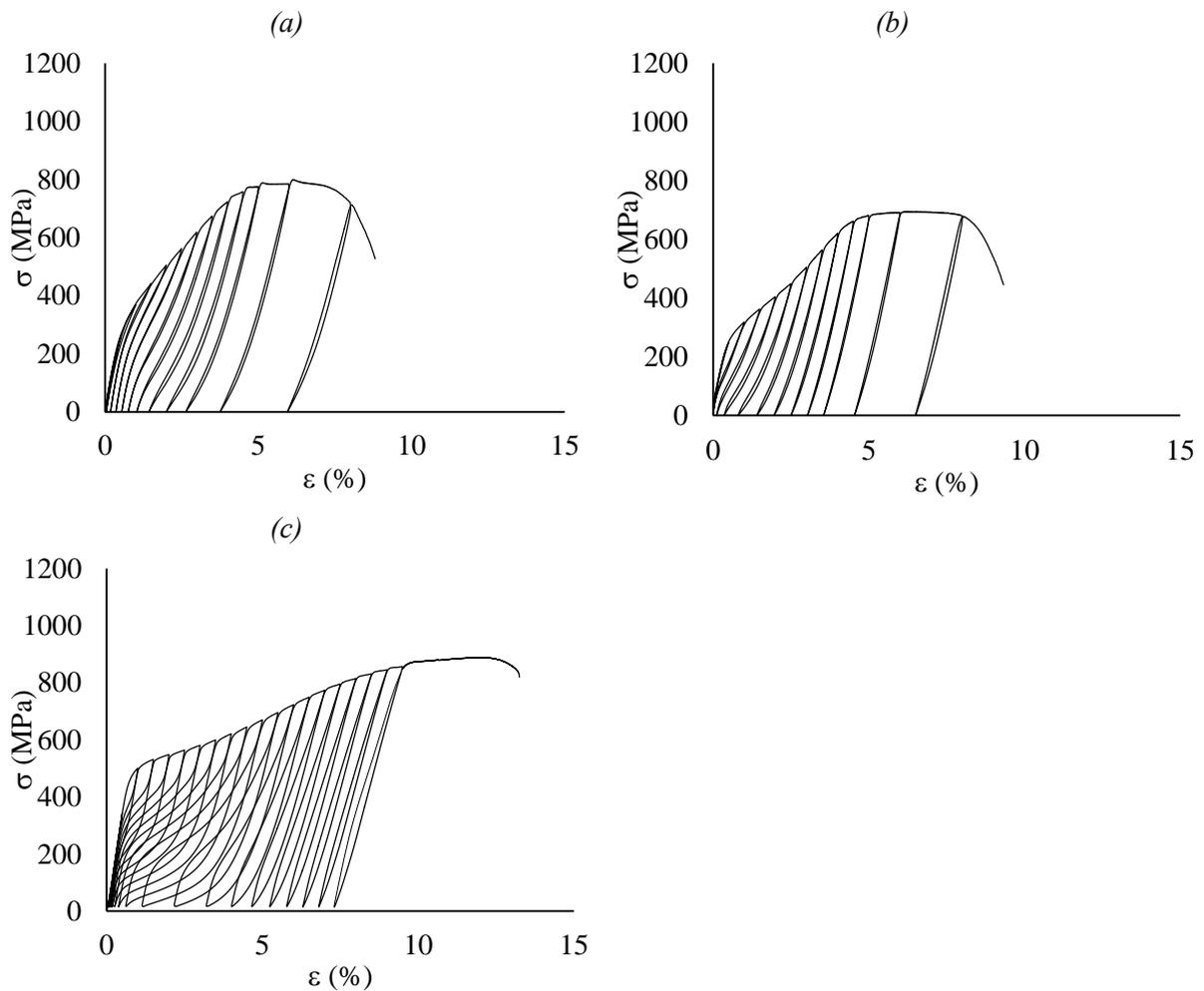


Figure 9 : courbes de traction cycliques des alliages de l'étude Ti2448 tréfilé (a), Ti2448 ST (b) et Ti2334 ST (c).

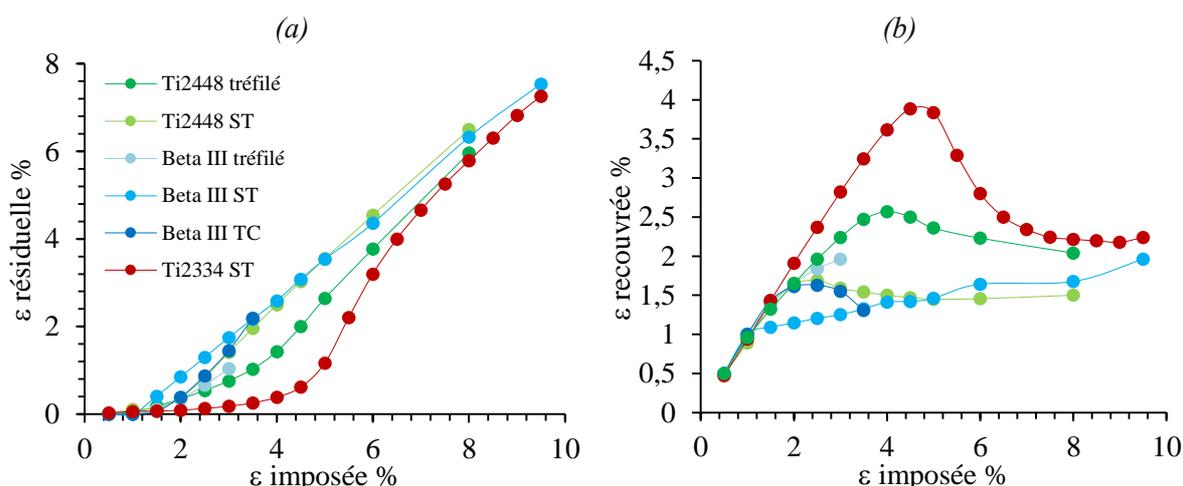


Figure 10 : évolution de la déformation résiduelle en fonction de la déformation imposée (a) et de la déformation recouvrable en fonction de la déformation imposée (b). Les alliages sont représentés par différentes couleurs : Beta III tréfilé : bleu clair, Beta III ST : bleu, Beta III TC : bleu foncé, Ti2448 tréfilé : vert foncé, Ti2448 ST : vert clair, Ti2334 ST : rouge.

La Figure 10 représente l'évolution de la déformation résiduelle et de la déformation recouvrable en fonction de la déformation imposée pendant l'essai de traction. On observe que les alliages Beta III tréfilé et TC se comportent de manière intermédiaire entre le Beta III ST qui accumule très vite beaucoup de déformation plastique résiduelle et le Ti2448. Les alliages Beta III ST et Ti2448 ST montrent une déformation résiduelle similaire à partir de 4% de déformation. Le Ti2334 montre une très faible déformation résiduelle jusqu'à 4,5% de déformation. La Figure 10b montre que la déformation recouvrable à chaque cycle augmente jusqu'à un maximum (4% et 4,5% de déformation imposée respectivement) pour les alliages Ti2448 tréfilé et Ti2334 ST. Elle diminue ensuite quand la déformation appliquée continue d'augmenter. Le Beta III ST présente un comportement particulier puisque la déformation recouvrée augmente continûment avec la déformation imposée.

Tableau 5 : Propriétés mécaniques des alliages.

	$\sigma_{SIM}$ MPa	$\epsilon_{0,5\%_{res}}$ %	$\sigma_{0,5\%_{res}}$ MPa	$\epsilon_{recouvrable}$ maximum %
<b>NiTi</b>	410	9,8	1000	9,5
<b>Beta III tréfilé</b>	-	2,3	960	1,9
<b>Beta III TC</b>	-	2,2	995	1,6
<b>Beta III ST</b>	-	1,6	590	1,2 / 2,0*
<b>Ti2448 tréfilé</b>	300	2,4	550	2,5
<b>Ti2448 ST</b>	270	2,2	500	1,7
<b>Ti2334 ST</b>	500	4,3	630	3,9

\*à 4% de déformation / à haute déformation (9,5%)

On peut définir une contrainte critique de plasticité en prenant par exemple la contrainte pour laquelle la déformation résiduelle est supérieure à 0,5%. Au-dessus de cette contrainte, nous pouvons considérer que des mécanismes de déformation plastique empêchent le retour en forme du matériau. Cette contrainte critique est alors assimilable à la limite d'élasticité de l'alliage. Les valeurs de contrainte critique de transformation et de limite d'élasticité des alliages sont reportées Tableau 5. Le NiTi montre une superélasticité bien supérieure à celle des alliages  $\beta$  métastable, mais parmi les alliages  $\beta$  métastable, les alliages Ti2448 et Ti2334 montrent la déformation recouvrable la plus intéressante. Les alliages Beta III tréfilé et TC montrent quant à eux la plus haute limite d'élasticité.

## V. Relations microstructure-superélasticité

Ces essais préliminaires ont permis de caractériser les alliages de l'étude qui montrent des caractéristiques microstructurales et mécaniques différentes. Les propriétés superélastiques de tous les alliages  $\beta$  métastable restent inférieures à celles de l'intermétallique NiTi, comme cela a été observé dans un travail précédent (Fizanne-Michel 2014, Héraud 2015). Mais leur superélasticité peut être suffisante pour certaines applications. De plus, la bonne ductilité des alliages ST pourrait permettre d'éviter les ruptures intempestives des instruments. Ces essais préliminaires permettent d'ouvrir une discussion sur deux alliages particuliers, le Beta III ST et le Ti2334 ST.

- A quoi est dû le comportement particulier du Beta III ?

Le Beta III ST montre une grande ductilité (la meilleure des alliages de l'étude). Cependant, sa résistance maximale à la traction est relativement faible et une accumulation de la déformation dès les premiers cycles peut être notée pendant l'essai de traction cyclique. De même, la faible élasticité recouvrable observée s'explique en partie par une composition chimique qui n'est pas optimale pour favoriser une transformation martensitique sous contrainte qui permettrait d'obtenir un véritable phénomène de superélasticité (cet alliage a principalement été choisi pour cette étude car il est le seul alliage  $\beta$  métastable disponible sur le marché). Finalement, sa texture avec la direction de traction selon la direction  $[100]_{\beta}$  n'est pas non plus favorable à une grande déformation associée à la transformation martensitique.

Cependant, cet alliage se démarque des alliages Ti2448 et Ti2334. En effet, la Figure 10b montre que la déformation recouvrable dans les alliages Ti2448 et Ti2334 atteint un maximum puis diminue avec la déformation imposée, alors que la déformation recouvrable par le Beta III ST augmente continûment. La courbe de traction cyclique de cet alliage (Figure 8d) montre de la même manière que le comportement du Beta III devient pseudoélastique avec une rupture de pente de plus en plus marquée au fur et à mesure des cycles de déformation. Ce comportement va à l'inverse des alliages Ti2448 et Ti2334 mais semble assez similaire à celui du Ti-24Nb-0,50 dans lequel la transformation apparaît à une contrainte proche de la limite d'élasticité et

qui a fait l'objet d'une étude précédente (*Castany 2015*).

Une explication pourrait venir du maillage. En effet, le maillage est un système de déformation souvent remarqué dans les alliages  $\beta$  métastable (principalement selon  $\{112\}_{\beta} < 111 >_{\beta}$  et  $\{332\}_{\beta} < 113 >_{\beta}$  (*Bertrand 2011, Sun 2013, Lai 2016*)). Il est très probable que du maillage de l'austénite soit activé durant la déformation plastique et que des grains d'austénite initialement mal orientés par rapport à la direction de sollicitation s'orientent plus favorablement après avoir maillé (direction  $[110]_{\beta}$  plus proche de la direction de traction). Ce comportement pourra faire l'objet d'un travail complémentaire et laisse envisager des pistes d'amélioration de la superélasticité de l'alliage Beta III.

- Pourquoi le Ti2334 ST montre-t-il une superélasticité supérieure ?

L'alliage Ti2334 ST montre des propriétés superélastiques très importantes, avec une déformation recouvrable maximum de 3,8%, supérieure à celle des autres alliages de l'étude. Couplée à une ductilité importante de plus de 13% et un bas module d'Young, cet alliage qui est le premier alliage superélastique du système Ti-Hf à avoir été élaboré, est très prometteur.

Un premier élément pour expliquer cette excellente superélasticité est la composition chimique de l'alliage. En effet, nous avons vu que cet alliage possédait un paramètre de maille d'austénite supérieur à celui des autres alliages  $\beta$  métastable de l'étude. Or, un autre système présentant à la fois une grande maille austénitique et une importante transformation de phase est le système Ti-Zr (*Li 2011, Ijaz 2015*) qui présente un paramètre de maille d'austénite encore supérieur (de 0,3442 nm) et une superélasticité bien supérieure à celles observées dans les systèmes Ti-Nb, puisque Ijaz et al. auraient mesuré 7% de déformation pour l'alliage Ti-50Zr-1,5Mo-3Sn at.% (traité à 800°C-30min et trempé). Il semblerait donc qu'une grande maille austénitique permette d'attendre de bonnes propriétés de superélasticité. Cette taille de maille peut d'ailleurs être couplée aux rayons atomiques des éléments d'addition : en séparant les systèmes dont les rayons sont proches de celui du titane ( $R_{Ti} = 146,2$  pm,  $R_{Mo} = 140,0$  pm et  $R_{Nb} = 146,8$  pm) et ceux dont les rayons sont bien supérieurs à celui du titane ( $R_{Hf} = 158,0$  pm,  $R_{Zr} = 160,2$  pm).

Un second élément d'explication vient de la texture cristallographique de l'alliage, qui doit idéalement être telle que la direction de sollicitation d'un cristal d'austénite soit selon la direction  $[110]_{\beta}$  afin d'obtenir une déformation recouvrable maximale due à la transformation martensitique (*Kim 2006b*). Dans le cas du Ti-47,75Zr-1,5Mo-3Sn, le traitement thermique a été optimisé dans l'étude d'Ijaz et al. pour obtenir une forte texture de recristallisation  $\{001\}_{\beta} < 110 >_{\beta}$ , ce qui permet d'atteindre les 7% de déformation réversible. Or, nous avons montré que le Ti2334 ST présente une forte texture  $(110)_{\beta}$  dans la direction de laminage qui est choisie comme direction de traction, il présente donc une texture optimisée qui permet théoriquement d'obtenir une superélasticité maximum.

Concernant l'alliage Ti2448, sa texture a été observée lors d'une précédente étude et montre une fibre  $\gamma$  (direction  $[111]_{\beta}$  parallèle à la direction normale au plan de laminage) avec une composante très majoritaire  $(111)_{\beta} [1-21]_{\beta}$  et une composante importante  $(111)_{\beta} [1-10]_{\beta}$ . Cet

alliage pourrait donc encore être optimisé en supprimant la composante  $(111)_\beta[1-21]_\beta$  qui n'est pas aussi intéressante que  $(111)_\beta[1-10]_\beta$  (Yang 2014).

- Différence du système NiTi

Le NiTi est un système complètement différent et ne cristallise pas selon les mêmes phases que les alliages de titane  $\beta$  métastable. Il est bien connu et les industriels savent optimiser les traitements thermomécaniques pour jouer finement sur les températures de transformation et optimiser la déformation réversible.

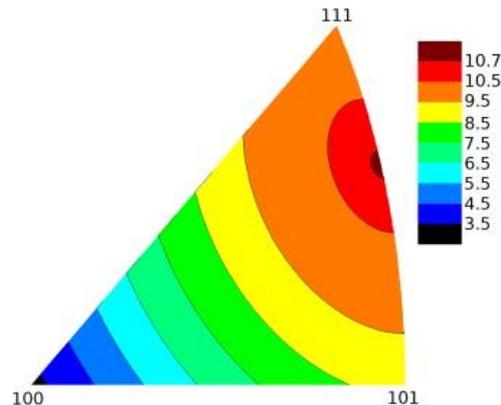


Figure 11 : Déformation théorique maximale due à la transformation martensitique dans le NiTi, tracée en fonction de la direction de sollicitation par rapport à la maille de B2, la valeur maximum (supérieure à 10%) est obtenue dans la direction  $[355]_{B2}$  (Isola 2014).

Un calcul théorique de la déformation maximale liée à la transformation B2 (cubique) en B19' (monoclinique) dans un alliage de Ni-49,3Ti at.% permet de tracer le diagramme représenté Figure 11 (Isola 2014), qui montre l'influence de la texture sur la déformation maximale théorique due à la transformation. Ce diagramme est montré ici afin d'illustrer la différence des systèmes titane  $\beta$  métastable (dont le diagramme équivalent est montré Figure 4) et NiTi. En particulier, les valeurs de déformation dues à la transformation théoriquement atteignables pour le NiTi (supérieures à 10% dans la direction  $[355]_{B2}$  et généralement supérieures à 3% dans les directions moins favorables) sont bien supérieures à celles calculées pour le moment dans les alliages de titane  $\beta$  métastable (la déformation liée à la transformation la plus importante calculée à ce jour est de 8,6% dans la direction  $[011]_\beta$  pour le (Ti-Zr)-1,5Mo-2Sn (Ijaz 2015)).

## VI. Conclusion

Trois alliages sont étudiés dans cette thèse et comparés à l'alliage nickel titane utilisé par l'entreprise dans la fabrication de limes endodontiques en rotation continue. L'alliage Beta III de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (mass. %) est un alliage  $\beta$  métastable accessible industriellement et utilisé dans l'orthodontie. Son utilisation dans les applications médicales

pourrait permettre une commercialisation plus aisée. Les alliages Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass. %) et Ti-23Hf-3Mo-4Sn (at. %) sont des alliages  $\beta$  métastable originaux qui présentent un faible module d'élasticité, des caractéristiques mécaniques intéressantes, une ductilité importante et une bonne superélasticité.

Les essais préliminaires permettent de caractériser les alliages de l'étude dans leurs différents états métallurgiques. Les alliages écrouis présentent de nombreuses bandes de déformation alors qu'un traitement de mise en solution solide suivi d'une trempe permet d'obtenir des grains  $\beta$  équiaxes. Le NiTi utilisé dans l'étude présente une microstructure austénitique B2 très fine qu'il a été nécessaire d'observer au microscope électronique en transmission. Les alliages sont tous majoritairement austénitiques. Il est à noter que dans les cas des alliages  $\beta$  métastable, l'austénite est la phase  $\beta$  et la martensite induite par la contrainte  $\alpha'$  et dans le cas du NiTi ces phases sont respectivement les phases B2 et B19'.

Cette étude préliminaire permet de montrer que les alliages étudiés présentent une palette de propriétés très étendue : le NiTi présente une superélasticité très importante ; le Beta III tréfilé et TC une haute résistance mécanique mais une faible ductilité, le Beta III ST une ductilité très importante ; les alliages Beta III présentent un comportement intermédiaire avec une transformation qui semble apparaître pendant la déformation plastique ; les alliages Ti2448 et Ti2334 présentent une superélasticité très intéressante et une bonne ductilité.

La relation entre la microstructure et la texture des alliages d'un côté et le comportement mécanique et superélastique de l'autre, a été discutée plus en détail pour deux alliages en particulier. Dans les alliages  $\beta$  métastable, l'optimisation des propriétés superélastiques peut passer par une texturation de l'alliage afin que celui-ci soit sollicité selon les directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\beta$ . De plus, il semble que l'ajout d'éléments volumineux (Hf, Zr) augmente la taille de la maille austénitique et soit bénéfique à la superélasticité. Dans le NiTi, le système de transformation est très différent puisque la transformation apparaît entre les phases B2 cubique et B19' monoclinique. La texture optimale a été déterminée dans une étude qui montre que même selon des directions peu favorables, la déformation que l'on peut attendre de la transformation martensitique est grande ( $>8,5\%$  selon  $[101]_{B2}$ ) (Isola 2014).

Afin de caractériser la transformation martensitique induite sous contrainte dans les alliages de l'étude, une analyse plus fine à partir d'essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron permettra de suivre l'évolution des phases en présence et de caractériser la séquence des mécanismes de déformation dans chaque alliage.



# Chapitre IV Etude *in situ* sous rayonnement synchrotron de la transformation martensitique sous contrainte

I.	Introduction.....	91
II.	Alliage NiTi .....	92
1.	Essai de traction cyclique <i>in situ</i> sous rayonnement X synchrotron.....	92
2.	Evolution des diffractogrammes.....	93
3.	Calcul des paramètres de maille .....	98
4.	Séquence de déformation.....	99
III.	Alliages $\beta$ métastable Beta III .....	100
1.	Essais de traction cyclique <i>in situ</i> sous rayonnement X synchrotron ....	100
2.	Evolution des diffractogrammes.....	101
3.	Calcul des paramètres de maille .....	107
4.	Séquence de déformation .....	109
IV.	Alliages $\beta$ métastable originaux .....	110
1.	Essais de traction cyclique <i>in situ</i> sous rayonnement X synchrotron ....	110
2.	Evolution des diffractogrammes.....	110
3.	Calcul des paramètres de maille .....	113
4.	Séquence de déformation.....	115
V.	Discussion.....	115
VI.	Conclusion .....	118



# I. Introduction

Les alliages de cette étude ont été étudiés afin de caractériser la transformation martensitique responsable de leur superélasticité. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette superélasticité peut être caractérisée par des essais de traction cyclique, qui permettent d'observer l'hystérésis et le comportement non linéaire, caractéristiques de la transformation martensitique induite sous contrainte. Cependant, dans le cas du Beta III, on peut difficilement confirmer l'apparition d'une transformation martensitique uniquement grâce aux courbes de traction cyclique car cet alliage montre un comportement proche d'un alliage conventionnel avec de faibles hystérésis. Une analyse des phases détaillée est alors nécessaire afin de déterminer si la transformation apparaît et à quel moment, et quels sont les mécanismes de déformation principaux opérant à chaque étape de l'essai de traction.

Dans les alliages superélastiques, l'étude de la transformation martensitique est difficile à appréhender à cause de sa réversibilité. En effet, lorsque l'on caractérise l'échantillon en DRX classique au laboratoire par exemple, on ne peut observer que l'austénite, la martensite disparaissant pendant la transformation inverse. Des études doivent alors être menées en diffraction des rayons X *in situ*, c'est-à-dire sous contrainte à l'aide d'un micro-dispositif de traction afin de caractériser les phases en présence quand l'alliage est soumis à une contrainte. De tels essais de traction jusqu'à 2,5% de déformation ont été effectués sur des alliages à base de Ti-Nb sur un équipement de DRX de laboratoire classique (*Tahara 2009, 2011, Al-Zain 2011*), mais le temps d'acquisition doit être assez rapide pour éviter la relaxation de la martensite. De plus, les pics principaux de l'austénite et de la martensite apparaissent à des angles très proches et la grande longueur d'onde utilisée en DRX classique ainsi que la présence de la raie  $K_{\alpha 2}$  rendent l'identification des pics difficile, voire impossible. Pour éviter ces limitations, l'utilisation d'un rayonnement synchrotron est alors parfois utilisée (*Talling 2009, Obbard 2010, Castany 2015, Yang 2015*). En effet, le rayonnement synchrotron présente le double avantage de posséder une très bonne monochromaticité du faisceau et la possibilité de sélectionner une très petite longueur d'onde. Les pics des différentes phases sont alors mieux séparés et en général parfaitement identifiables. De plus, l'intensité du faisceau permet de travailler en transmission avec des temps d'acquisition relativement faibles.

Nous avons donc réalisé des essais de traction cyclique sous rayonnement synchrotron sur différents alliages sous forme de fils ou de plaques afin de déterminer les valeurs de déformations auxquelles la transformation martensitique commence et finit, le domaine de réversibilité de cette transformation et les domaines d'existence des différents mécanismes de déformation (élasticité de l'austénite, transformation, élasticité de la martensite, plasticité). Ces essais ont été menés sur la ligne de lumière ID22 de l'ESRF avec une longueur d'onde de 0,040002526 nm. Les mesures de diffraction ont été effectuées sur la plage angulaire  $2\theta$  8-30°, avec un pas de 0,005° (*Castany 2015, Yang 2015, Héraud 2015*). Des diffractogrammes sont enregistrés à chaque charge et décharge de la contrainte comme illustré sur la Figure 1.

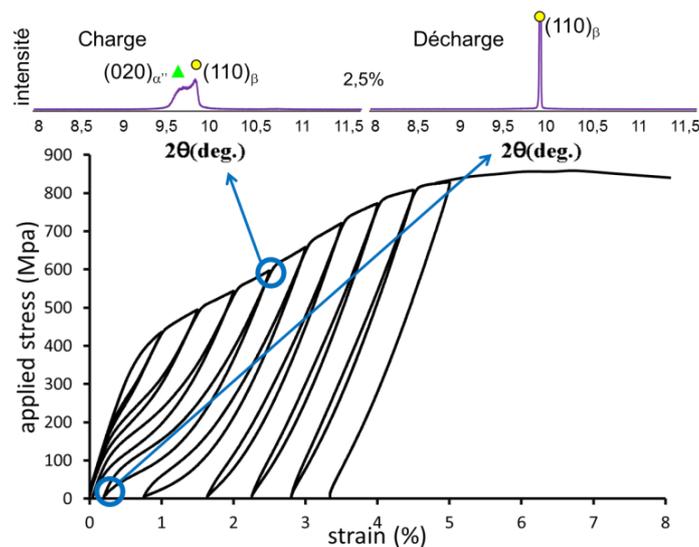


Figure 1 : Essai de traction cyclique *in situ* sous rayonnement synchrotron.

Pour cette étude, seuls les alliages Beta III (tréfilé, ST et TC) sous forme de fils de diamètre 0,5 mm, et les alliages NiTi, Ti2448 ST et Ti2334 ST sous forme de plaques d'épaisseur maximum 0,5 mm ont été testés. Les deux types de géométrie permettent d'obtenir des diffractogrammes en transmission du fait des épaisseurs réduites.

L'objectif de cette étude est de comparer par diffraction des rayons X *in situ* les caractéristiques de la transformation martensitique responsable de la superélasticité et la séquence de déformation pendant un essai de traction réalisé sur l'alliage NiTi et sur chacun des alliages de titane  $\beta$  métastable. Les différences de comportement des alliages  $\beta$  métastable de l'étude seront aussi mises en lumière et discutées.

## II. Alliage NiTi

### 1. Essai de traction cyclique *in situ* sous rayonnement X synchrotron

Une plaque de NiTi d'épaisseur 0,38 mm obtenue auprès d'Alfa Aesar de composition massique 55,8% de nickel et 44,2% de titane a été préalablement usinée par électro érosion (EDM) en éprouvette de traction (longueur utile 15 mm, largeur utile 3 mm). Pour l'alliage NiTi, l'essai de traction cyclique est composé de pas de 1% de déformation jusqu'à 10% puis un dernier cycle est effectué à 12% avant de poursuivre l'essai jusqu'à la rupture (Figure 2). Cet alliage de NiTi présente des propriétés légèrement différentes du NiTi sous forme de fil utilisé à Micro-Méga. Il possède un plateau d'environ 4% pour une contrainte de transformation d'environ 350 MPa, une contrainte maximum de 1200 MPa et une déformation recouvrable totale supérieure à 8% (Figure 2). Ces valeurs sont en bon accord avec ce qui peut être trouvé

dans la littérature (Duerig 1999, Kim 2006b). Les diffractogrammes sont alors obtenus à chaque étape de charge et de décharge pendant l'essai de traction illustré sur la Figure 2.

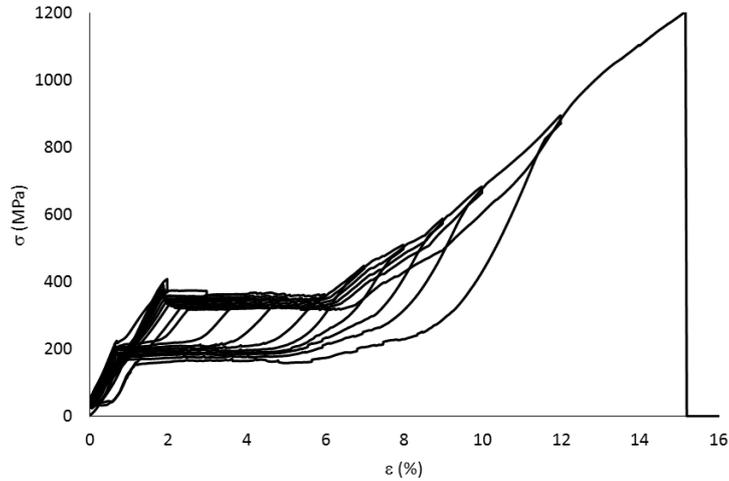


Figure 2 : Courbe de traction cyclique du NiTi obtenue au synchrotron.

## 2. Evolution des diffractogrammes

Les diffractogrammes obtenus à l'état initial puis après 12% de déformation en charge et à la décharge (après les 12% de déformation) sont représentés Figure 3. Dans l'état initial, l'alliage est uniquement composé d'austénite B2, alors que sous charge à 12% de déformation, sa microstructure est essentiellement composée de martensite B19'. Comme attendu, la transformation martensitique B2/B19' a bien lieu lors de la déformation de cet alliage. Cette transformation est totalement réversible puisque lorsque contrainte est relâchée après 12% de déformation, la martensite se transforme à nouveau totalement en austénite.

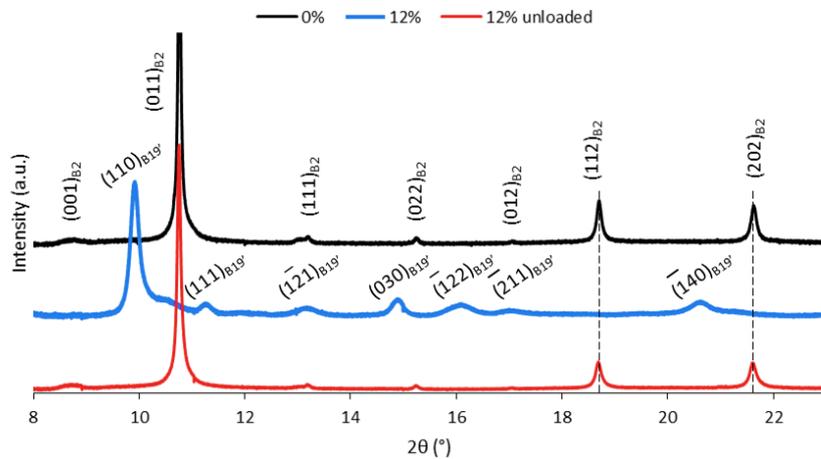


Figure 3 : Diffractogrammes obtenus pour le NiTi dans l'état initial, sous charge à 12% de déformation et après décharge de la contrainte à 12% de déformation.

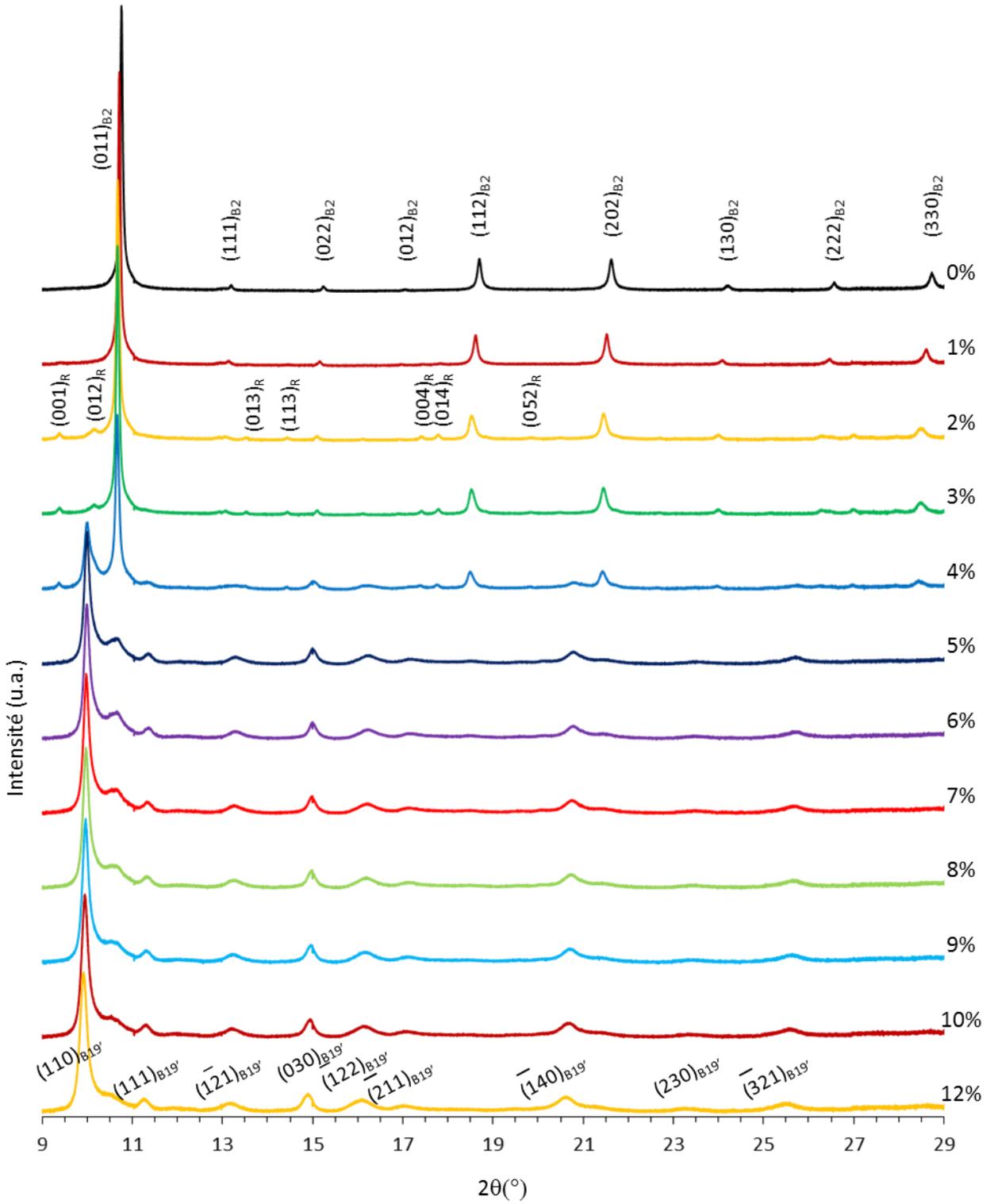


Figure 4 : Evolution des diffractogrammes obtenus sous rayonnement synchrotron et sous charge au cours de l'essai de traction *in situ* de l'alliage NiTi.

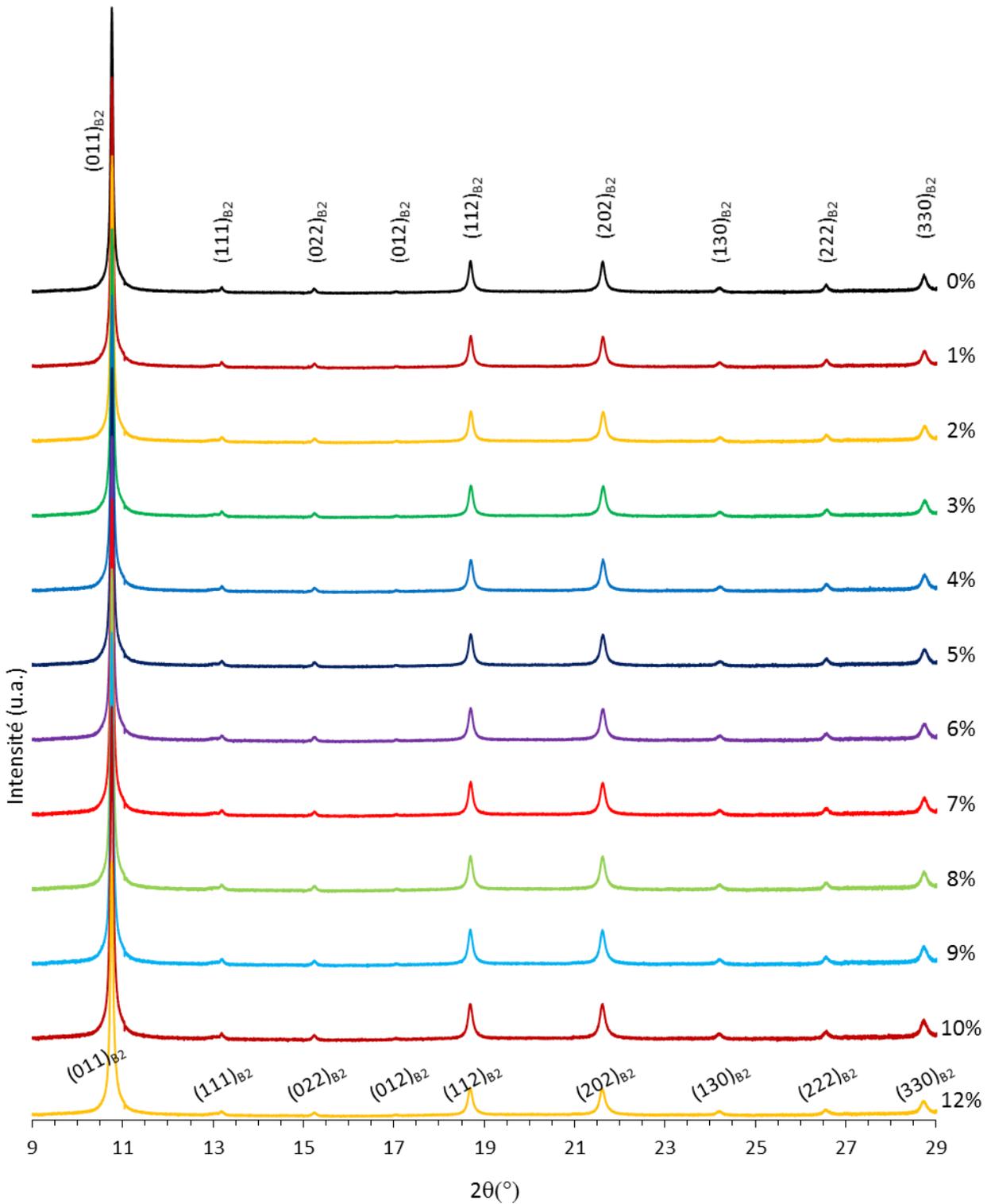


Figure 5 : Evolution des diffractogrammes obtenus sous rayonnement synchrotron et après décharge au cours de l'essai de traction *in situ* de l'alliage NiTi.

Les diffractogrammes correspondant à chaque pas incrémenté de la déformation sous charge sont tracés Figure 4 et ceux obtenus après chaque décharge sont présentés Figure 5 (le niveau de déformation atteint est indiqué à droite de chaque diffractogramme). Les pics principaux de chaque phase se trouvant pour des angles  $2\theta$  compris entre  $9^\circ$  et  $14^\circ$ , nous avons choisi de nous focaliser sur ce domaine pour décrire les diffractogrammes. La Figure 6 représente alors un agrandissement sur ce domaine angulaire.

Dans l'état initial, les pics observés correspondent aux plans de l'austénite B2 (cubique, groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ). Quand la déformation augmente, l'intensité des pics de la phase B2 décroît et les pics se déplacent vers les plus petits angles pendant que de nouveaux pics apparaissent. Ces pics ne correspondent pas à la phase martensitique bien connue B19' mais à la phase R, qui est une phase intermédiaire parfois observée mais relativement peu étudiée lorsqu'elle se forme sous contrainte. Elle est désignée phase R en référence à la distorsion rhomboédrique de la phase B2 qui mène à sa formation mais le groupe d'espace de la phase R a longtemps été sujet à controverse. Elle a d'abord été considérée comme un phénomène prémartensitique puis les chercheurs ont conclu que la transition B2-R est une transformation martensitique au même titre que la transformation B2-B19' (Otsuka 2005). Le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  a d'abord été déterminé (Vanatanayon 1975, Hara 1997) et les groupes P3 et  $P\bar{3}$  ont été envisagés. Finalement, des chercheurs ont déterminé que son groupe d'espace correspondait à  $P\bar{3}$  (Obha 1992, Schryvers 2002, Sitepu 2003, Goryczka 2004, Otsuka 2005, Khalil-Allafi 2006). Dans notre étude, la maille trigonale de groupe d'espace  $P\bar{3}$  permet d'indexer correctement les pics et de suivre l'évolution des paramètres de maille pendant la déformation. Une analyse fine de la courbe de traction vient également confirmer l'apparition de la phase R avec une rupture de pente facilement observable à environ 1 % de déformation sur la Figure 2 (Young 2010).

Lorsque la déformation augmente, les pics correspondant à la phase R apparaissent dès 1% de déformation puis gagnent en intensité. Le pic  $(001)_R$  montre une intensité assez constante entre 2 et 4% de déformation. A 4% de déformation, les pics de la phase R sont bien observables mais de nouveaux pics correspondant à une troisième phase commencent à apparaître. Ces nouveaux pics correspondent en fait à la martensite B19'. Bien que le pic le plus intense de cette phase, correspondant au plan  $(110)_{B19'}$ , soit décelable dès 2% de déformation, les autres pics de la phase B19' ne sont bien définis qu'à partir de 4% de déformation. C'est pourquoi ses paramètres de maille n'ont pas pu être calculés avant 4% de déformation comme cela sera montré dans le paragraphe suivant.

De 2% à 4 % de déformation, les trois phases coexistent donc, mais la fraction volumique de la phase B2 est supérieure à celle des phases R et B19'. Entre 4% et 5% de déformation, plusieurs phénomènes apparaissent de façon simultanée : la phase R s'estompe, l'intensité du pic principal d'austénite diminue brusquement et les pics dus à la phase B19' gagnent brusquement en intensité. Cet alliage de NiTi montre donc l'apparition d'une phase R intermédiaire qui est induite par la contrainte et qui laisse place à plus haute déformation à la martensite B19'.

A partir de 6% de déformation, le NiTi est principalement composé de phase B19' avec quelques traces d'austénite B2 résiduelle. Les pics correspondant à la phase B19' sont observés jusqu'à la fin de l'essai de traction. En corrélant l'évolution des diffractogrammes avec la courbe de traction, nous pouvons voir que durant le plateau de déformation, les pics de martensite gagnent en intensité alors que les pics d'austénite perdent en intensité. Cela montre bien que le plateau, et donc la superélasticité, est bien dû principalement à la transformation martensitique B2-B19' détectée, avec une contribution d'une autre transformation martensitique intermédiaire B2-R aux plus faibles déformations.

Il est également intéressant de remarquer qu'à chaque étape de la déformation, le diffractogramme obtenu après décharge n'est constitué que des pics d'austénite B2. On observe donc une réversibilité totale de toutes les transformations martensitiques induites sous contrainte B2 - R, R - B19' et B2 - B19'.

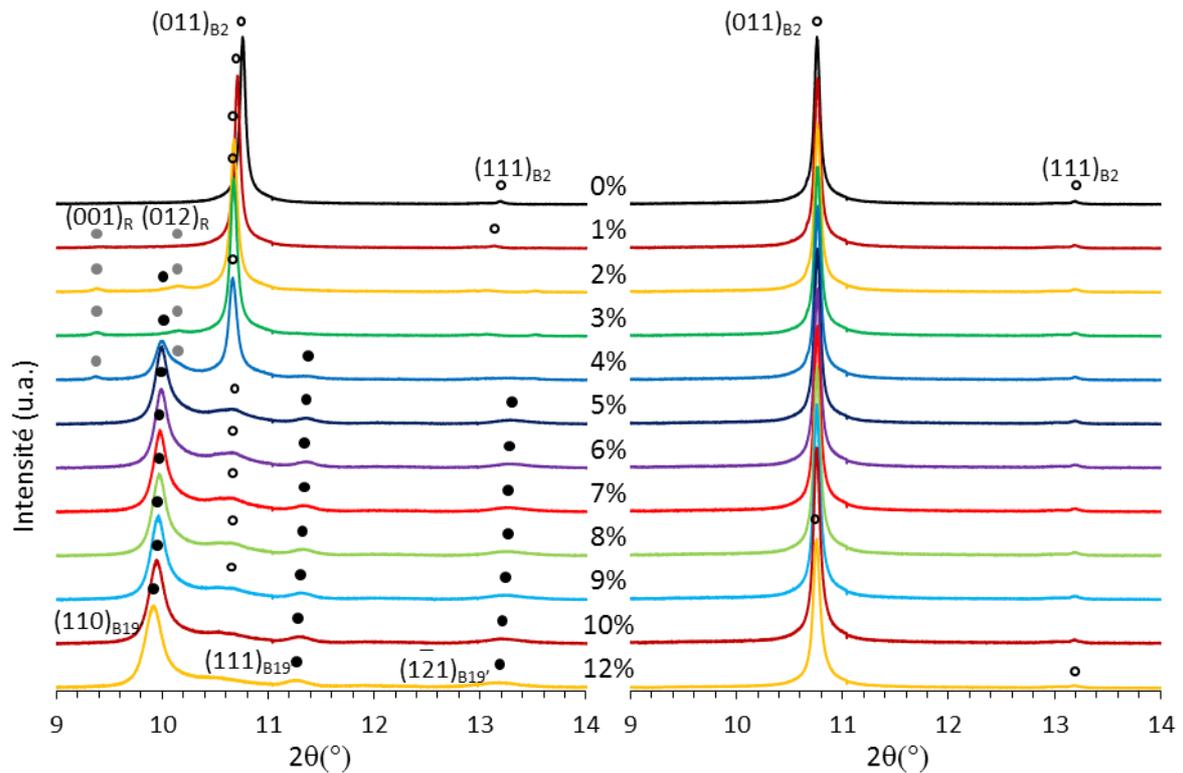


Figure 6 : Zoom sur l'évolution des diffractogrammes obtenus sous charge (à gauche) et après décharge (à droite) au cours de l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron de l'alliage NiTi.

### 3. Calcul des paramètres de maille

A partir des diffractogrammes obtenus sous charge à chaque étape de l'essai de traction, les paramètres de maille des phases en présence ont été calculés, permettant de suivre leur évolution en fonction de la déformation appliquée à l'éprouvette de traction. Les paramètres de la phase cubique B2 ( $a_{B2}$ ), de la phase trigonale R ( $a_R$ ,  $c_R$ ) et de la phase monoclinique B19' ( $a_{B19'}$ ,  $b_{B19'}$ ,  $c_{B19'}$ ,  $\gamma_{B19'}$ ) du NiTi sont tracés Figure 7 en fonction de la déformation imposée.

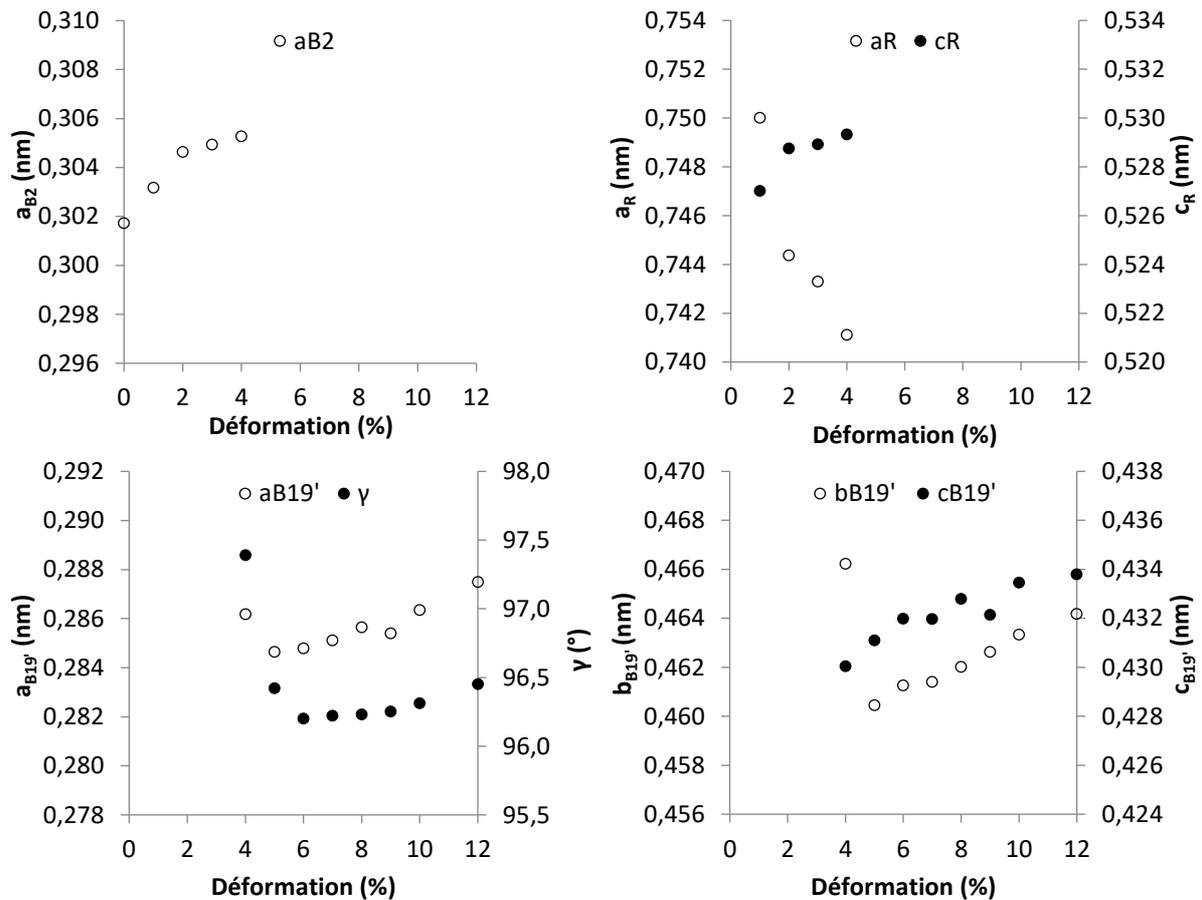


Figure 7 : Evolution des paramètres de maille des phases du NiTi pendant un essai de traction : la phase cubique B2 ( $a_{B2}$ ), la phase R, trigonale ( $a_R$ ,  $c_R$ ) et la phase B19' ( $a_{B19'}$ ,  $b_{B19'}$ ,  $c_{B19'}$ ,  $\gamma_{B19'}$ ).

Le paramètre  $a_{B2}$  de l'austénite augmente de façon linéaire jusqu'à 2% de déformation, montrant que l'austénite subit une déformation élastique, puis se stabilise jusqu'à 4% de déformation. Bien qu'encore présente à l'état de traces au-dessus de 5% de déformation, son paramètre de maille n'est ensuite plus calculable car une grande partie de ses pics a disparu.

La phase R est observable dès 1% de déformation et ses paramètres  $a_R$  et  $c_R$  varient de façon monotone jusqu'à 4% de déformation montrant une déformation élastique de la phase R de 1 à 4% de déformation.

La phase B19' étant monoclinique, de nombreux pics sont nécessaires afin de calculer ses quatre paramètres de maille. Comme souligné précédemment, bien que les pics principaux soient décelables dès 2% de déformation, ils ne sont pas assez nombreux pour calculer les paramètres de maille. A 4% de déformation, les pics dus à la phase B19' ne sont pas encore bien définis et sont peu intenses mais permettent néanmoins de calculer les paramètres de maille malgré une incertitude relativement importante. A partir de 5 %, les pics sont parfaitement définis et suffisamment nombreux et intenses pour permettre un calcul précis des paramètres de maille. Les paramètres de maille de la phase B19' varient alors de façon monotone montrant qu'il y a déformation élastique de la martensite de la fin du plateau de transformation jusqu'à 12% de déformation.

## 4. Séquence de déformation

En couplant l'essai de traction et l'évolution des paramètres de maille calculés grâce aux diffractogrammes obtenus *in situ* sous rayonnement X synchrotron, il est possible de déterminer la séquence d'activation des différents mécanismes permettant d'accommoder la déformation ainsi que leur domaine d'existence comme montré sur la Figure 8.

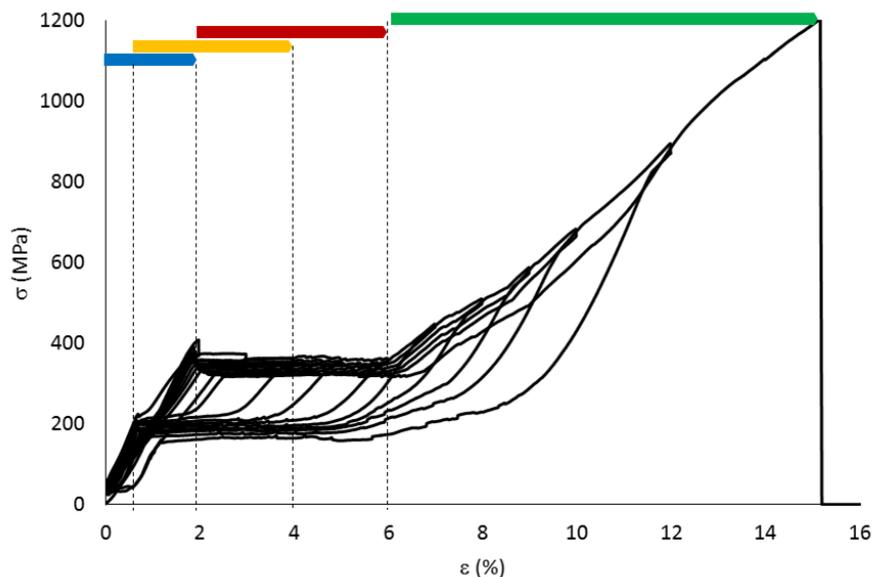


Figure 8 : Séquence de déformation au cours de l'essai de traction sur NiTi. En bleu : déformation élastique de l'austénite ; en jaune : formation induite sous contrainte de la phase R et déformation élastique ; en rouge : formation induite sous contrainte de la phase B19' sur le plateau de transformation martensitique induite sous contrainte ; en vert : déformation élastique de B19'.

Pendant l'essai de traction, l'austénite B2 se déforme d'abord de façon élastique jusqu'à 2% de déformation. Dès 1% de déformation, et au niveau de la rupture de pente visible sur la Figure 8, la phase R se forme, induite par la contrainte, et se déforme élastiquement jusqu'à 4 % de

déformation. La phase B19' se forme ensuite dès 2% de déformation à partir des phases B2 et R, ce qui correspond au début du plateau de déformation à contrainte constante. Il est intéressant de noter que plusieurs mécanismes coexistent et opèrent simultanément : de 1% à 2%, la phase B2 se déforme élastiquement et se transforme en phase R ; de 2% à 4% la phase B2 se transforme en martensite B19' alors que la phase R se déforme élastiquement, les trois phases coexistant alors. A partir de 5% de déformation, la phase R n'est plus observable et l'intensité des pics d'austénite diminue fortement, montrant que la transformation B2-B19' devient le seul mécanisme de déformation. Dès la fin du plateau, la phase B19' se déforme élastiquement jusqu'à 12% de déformation. Néanmoins, la courbe de traction ne montrant pas d'inflexion jusqu'à la rupture, il semble donc que cet alliage ne subisse aucune déformation plastique : la rupture a alors lieu dès que la déformation élastique de la martensite B19' est terminée, dénotant ainsi le caractère fragile du NiTi.

### III. Alliages $\beta$ métastable Beta III

#### 1. Essais de traction cyclique *in situ* sous rayonnement X synchrotron

Les courbes de traction cycliques et les micrographies des alliages étudiés sont présentées Figures 2 et 8 du chapitre III. Pour plus de clarté, nous détaillerons ici le cas de l'alliage Beta III tréfilé.

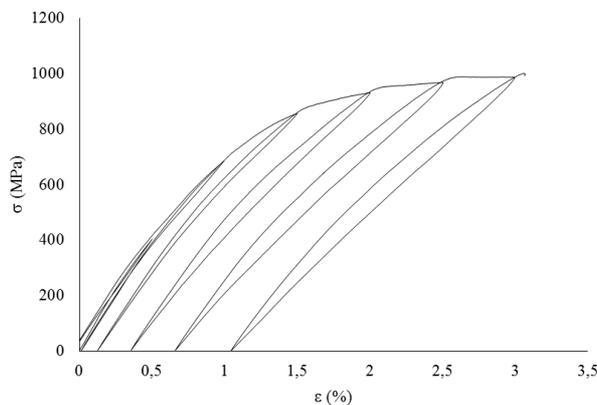


Figure 9 : Courbe de traction de l'alliage Beta III tréfilé.

La courbe de traction cyclique de l'alliage Beta III tréfilé est rappelée Figure 9. Cet alliage ne montre pas de plateau de transformation mais une faible hystérésis qui semble être plus marquée aux grandes déformations. Cependant, la courbe n'est pas totalement linéaire sur le domaine où la déformation est parfaitement recouvrable (jusqu'à 1%), ce qui laisse penser que la déformation recouvrable est composée d'une contribution élastique et d'une contribution superélastique, c'est à dire liée à une transformation martensitique sous contrainte. L'analyse

des phases au synchrotron permettra donc de déterminer la nature exacte des mécanismes de déformation prenant place au cours de l'essai de traction de cet alliage.

## 2. Evolution des diffractogrammes

Sur la Figure 10 sont représentés trois diffractogrammes complets de l'alliage Beta III tréfilé : l'alliage dans son état initial, sous charge à 4 % de déformation et après avoir relâché la contrainte après 4% de déformation. Il est évident que l'essai de traction a modifié la microstructure de l'alliage car des pics indexables avec de la phase  $\alpha''$  sont clairement observables à 4% de déformation tandis que l'alliage semble très majoritairement composé d'austénite  $\beta$ . Une transformation martensitique apparait donc bien dans cet alliage et, à 4% de déformation, l'alliage est biphasé austénite/martensite. Après décharge, les pics de martensite diminuent en intensité mais sont toujours visibles, ce qui montre que la martensite est stabilisée, probablement par les défauts dus à la déformation plastique.

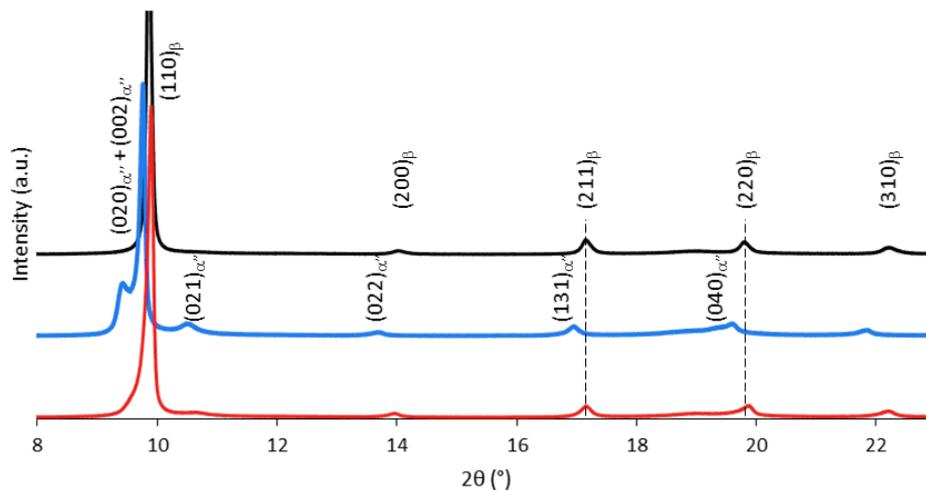


Figure 10 : Diffractogrammes de l'alliage Beta III tréfilé dans l'état initial (en haut), après 4% de déformation sous charge (au milieu) et à la décharge de la contrainte après 4% de déformation (en bas).

Afin de caractériser la transformation martensitique et les mécanismes de déformation de l'alliage Beta III tréfilé, les diffractogrammes obtenus à chaque étape de l'essai de traction cyclé sont tracés sous charge sur la Figure 11 et après chaque décharge sur la Figure 12. Bien que l'état initial semble à première vue entièrement austénitique, quelques pics supplémentaires de faible intensité, comme celui autour de 19°, semblent correspondre à des traces de martensite  $\alpha''$ . Au fur et à mesure que la déformation augmente, le pic principal d'austénite se décale vers les petits angles et de nouveaux pics de martensite induite par la contrainte apparaissent et gagnent en intensité. Les pics de martensite perdent ensuite en intensité quand la contrainte est relâchée mais ne disparaissent complètement qu'aux petites déformations.

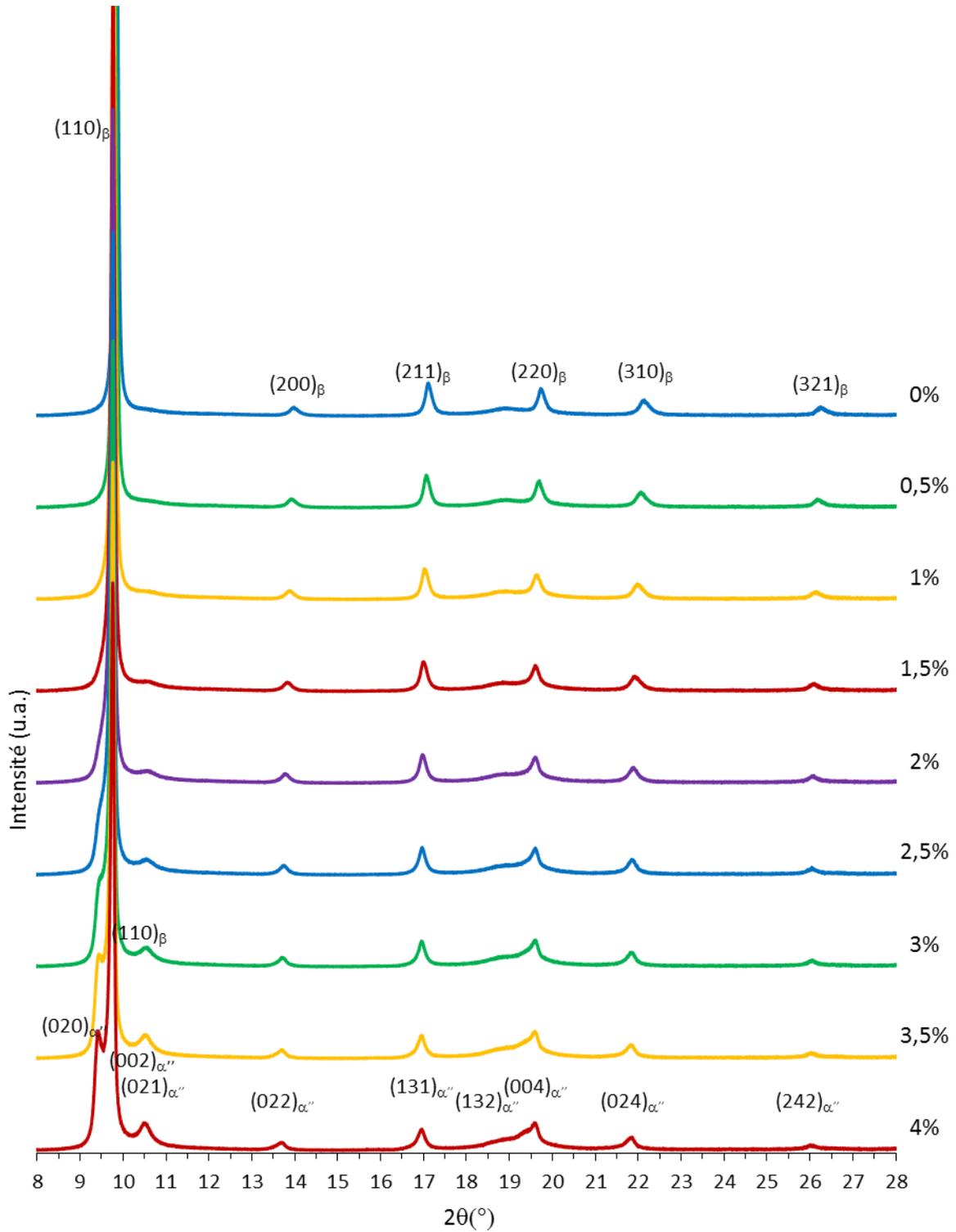


Figure II : Evolution des diffractogrammes sous charge obtenus au cours de l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron de l'alliage Beta III tréfilé.

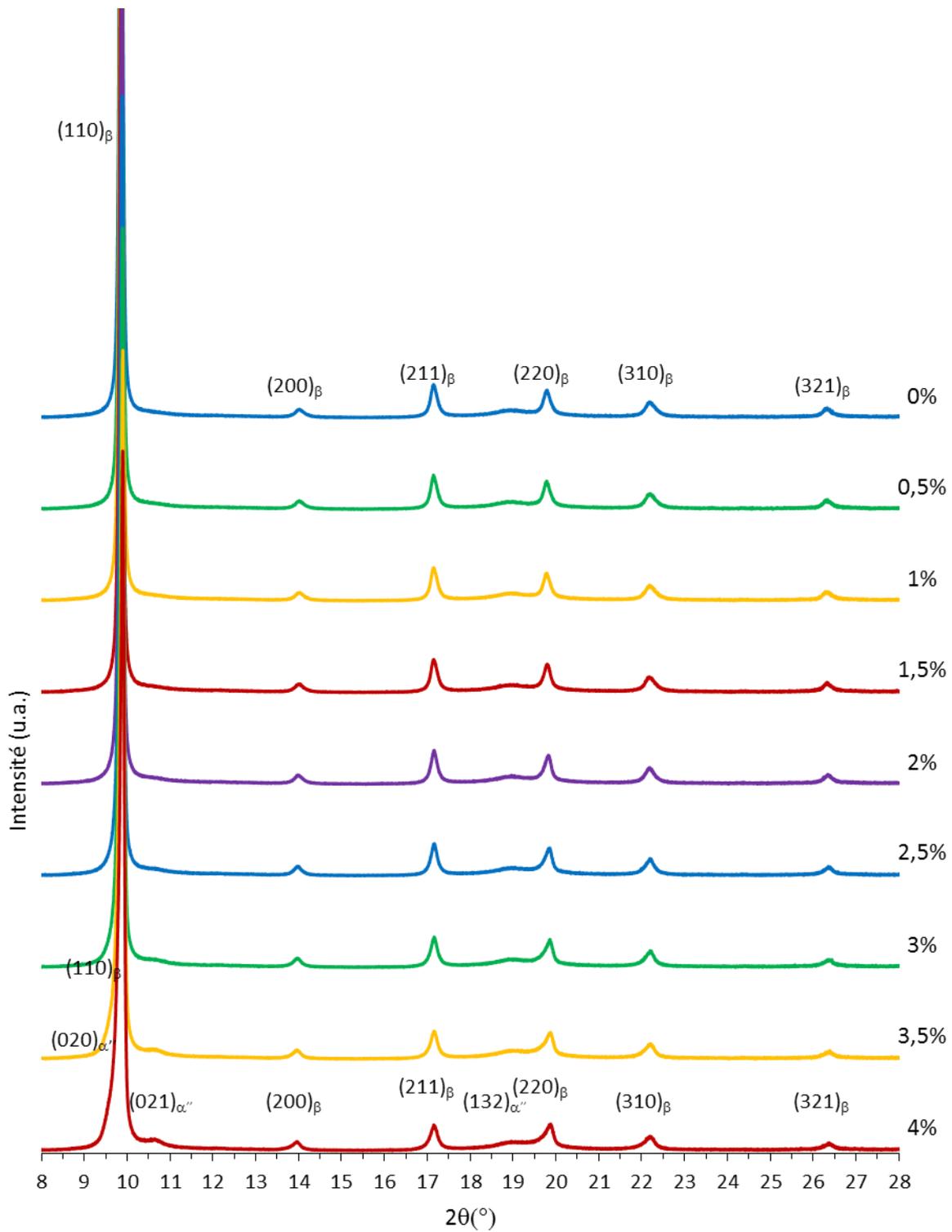


Figure 12 : Evolution des diffractogrammes après décharge obtenus au cours de l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron de l'alliage Beta III tréfilé.

Pour étudier l'évolution de la transformation martensitique avec plus de précision, un agrandissement des diffractogrammes est présenté Figure 13 autour des principaux pics des deux phases. Le décalage continu du pic principal  $(110)_\beta$  de l'austénite lorsque la déformation imposée augmente est bien visible et la réversibilité de ce phénomène à la décharge est complète, ce qui correspond à l'élasticité de l'austénite. La transformation martensitique commence dès 1%-1,5% de déformation avec l'apparition du pic  $(020)_{\alpha''}$  de la martensite. Les pics de la phase  $\alpha''$  apparaissent ensuite et gagnent en intensité avec l'augmentation de la déformation. Jusqu'à 2% de déformation, les pics de martensite disparaissent à la décharge montrant une réversibilité totale de la transformation. A plus forte déformation, les pics de martensite sont toujours présents mais leur intensité diminue quand la contrainte est relâchée : la transformation n'est alors que partiellement réversible.

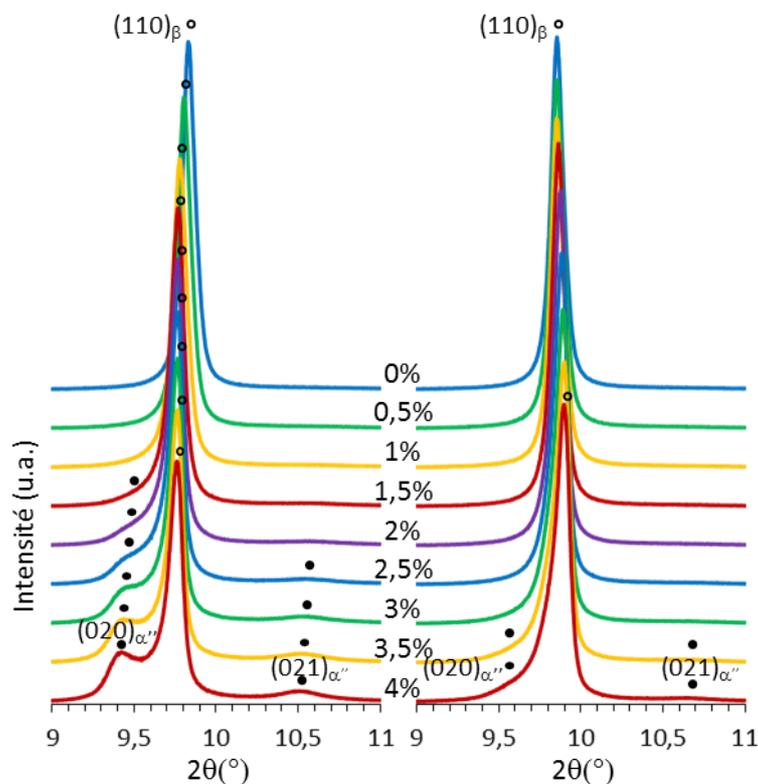


Figure 13 : Zoom sur l'évolution des diffractogrammes obtenus sous charge (à gauche) et après décharge (à droite) sous rayonnement synchrotron de l'alliage Beta III tréfilé autour du pic  $(110)_\beta$ .

Les diffractogrammes du Beta III ST, visibles Figure 14 (a), sont assez similaires à ceux de l'état tréfilé mais présentent néanmoins des différences notables. Dans l'état initial, un seul pic d'austénite très fin et très intense (tronqué sur la figure) est visible. Ces changements sont dus au traitement thermique de recristallisation qui a fortement diminué la densité de dislocations (pic plus fin) et induit une texturation importante (un seul pic visible). Sous charge à 10% de déformation, on voit encore plus clairement que dans le cas du Beta III tréfilé l'apparition des pics de martensite et la diminution de l'intensité des pics d'austénite. Après décharge de la

contrainte on observe toujours la présence de martensite résiduelle mais une intensité des pics d'austénite plus importante, ce qui montre la réversibilité de la transformation comme dans l'état tréfilé.

Le Beta III TC, représenté sur la Figure 14 (b), est très similaire à l'état tréfilé. Il est aussi très majoritairement composé d'austénite dans l'état initial avec des pics relativement larges et le diffractogramme à 4% de déformation diffère peu de l'alliage tréfilé et montre l'apparition de martensite. Après la décharge le pic principal d'austénite est encore épaulé ce qui montre la présence de martensite résiduelle malgré une réversibilité évidente d'une partie de la transformation.

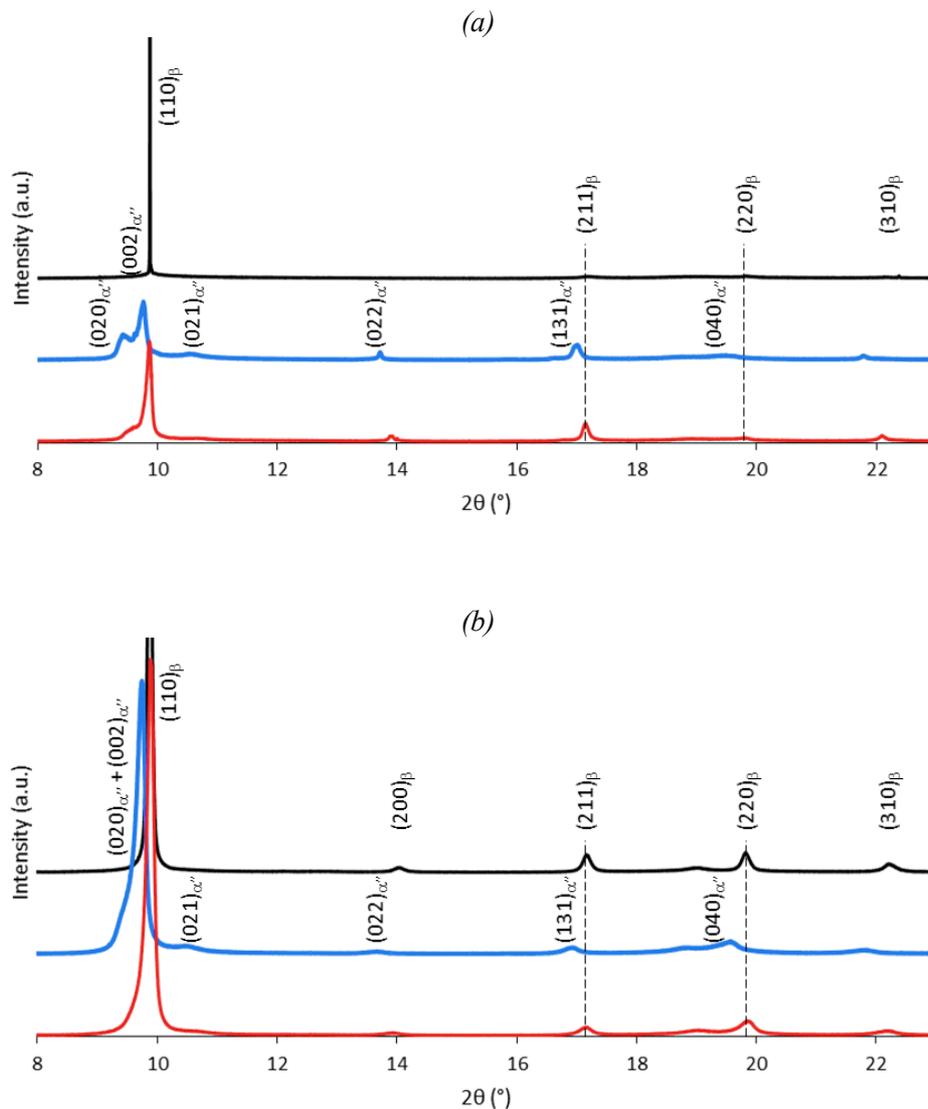


Figure 14: Diffractogrammes (a) de l'alliage Beta III ST dans l'état initial (en haut), après 10% de déformation (au milieu) et à la décharge de la contrainte après 10% de déformation (en bas) et (b) de l'alliage Beta III TC dans l'état initial (en haut), après 4% de déformation (au milieu) et à la décharge de la contrainte après 4% de déformation (en bas).

Un agrandissement des diffractogrammes obtenus pour les alliages Beta III ST et TC sont présentés Figure 15. Comme dans le cas de l’alliage Beta III tréfilé, les alliages sont majoritairement  $\beta$  dans l’état initial et des pics de martensite apparaissent et gagnent en intensité sous charge. Le Beta III TC diffère légèrement car les pics de martensite sont peu intenses et plus difficiles à identifier. Néanmoins, la transformation est partiellement réversible jusqu’à la rupture (à 4% de déformation) comme pour l’état tréfilé.

Le Beta III ST présente une ductilité bien plus importante puisqu’il atteint 10 % de déformation sans rupture, ce qui permet de suivre l’évolution des phases puis le comportement pendant la déformation plastique de cet alliage dont on a vu que la superélasticité semble augmenter avec la déformation imposée.

La transformation semble plus importante dans cet alliage car l’intensité du pic d’austénite diminue beaucoup plus que dans les deux autres alliages et, à haute déformation, l’intensité du pic  $(020)_{\alpha''}$  de martensite est proche de celle du pic  $(110)_{\beta}$  d’austénite. Une fois la contrainte relâchée, l’intensité du pic principal d’austénite augmente à nouveau mais conserve un épaulement bien marqué à sa gauche dû à la présence des pics  $(020)_{\alpha''}$  et  $(002)_{\alpha''}$ . La transformation est entièrement réversible jusqu’à 3% de déformation environ puis de la martensite résiduelle est détectée après décharge.

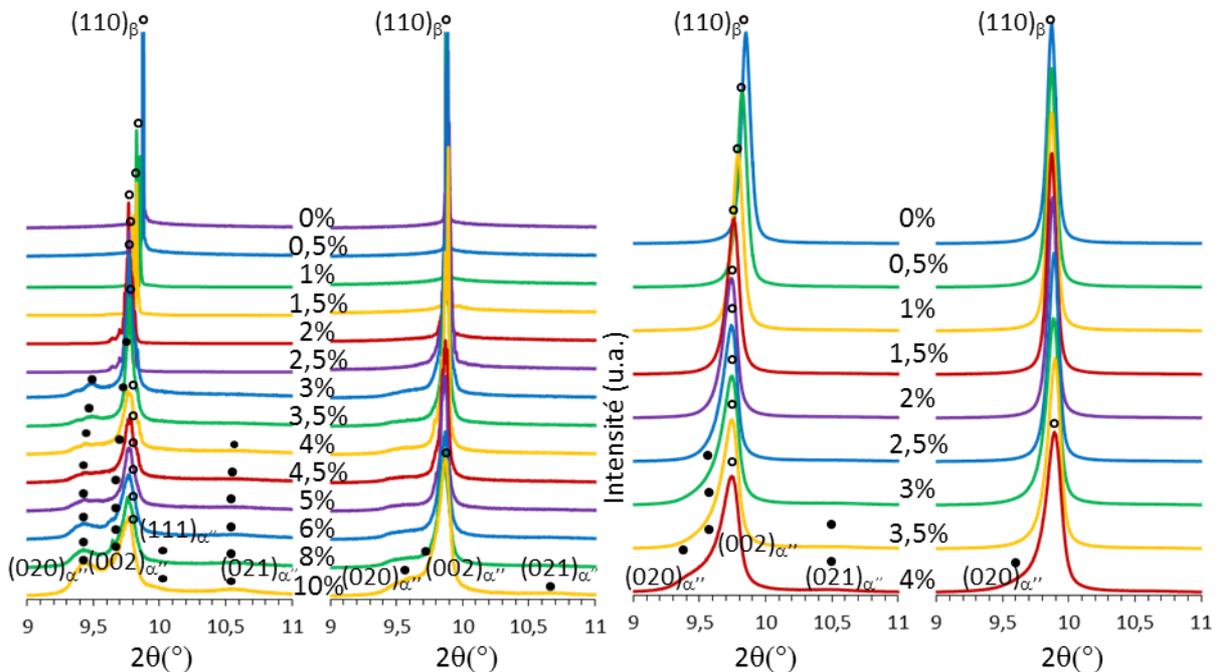


Figure 15 : Zoom sur l’évolution des diffractogrammes obtenus sous charge et après décharge sous rayonnement synchrotron de l’alliage Beta III ST (à gauche) et Beta III TC (à droite) autour du pic  $(110)_{\beta}$ .

### 3. Calcul des paramètres de maille

Les évolutions des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite des alliages Beta III tréfilé, ST et TC sont représentées en fonction de la déformation imposée respectivement Figure 16, Figure 17 et Figure 18. Les valeurs des paramètres à la décharge sont calculées sur les diffractogrammes à la décharge après de fortes déformations afin d'obtenir suffisamment de pics de martensite stabilisée pour un calcul précis. Pour chaque alliage les paramètres de la martensite sont calculés à la décharge et sont positionnés sur les figures à 0% de déformation.

Le paramètre  $a_\beta$  varie de manière linéaire dans les trois alliages jusqu'à 2 % de déformation ce qui montre que l'austénite se déforme élastiquement de manière importante. Le paramètre de maille de l'austénite se stabilise ensuite montrant que cette phase a atteint sa limite d'élasticité.

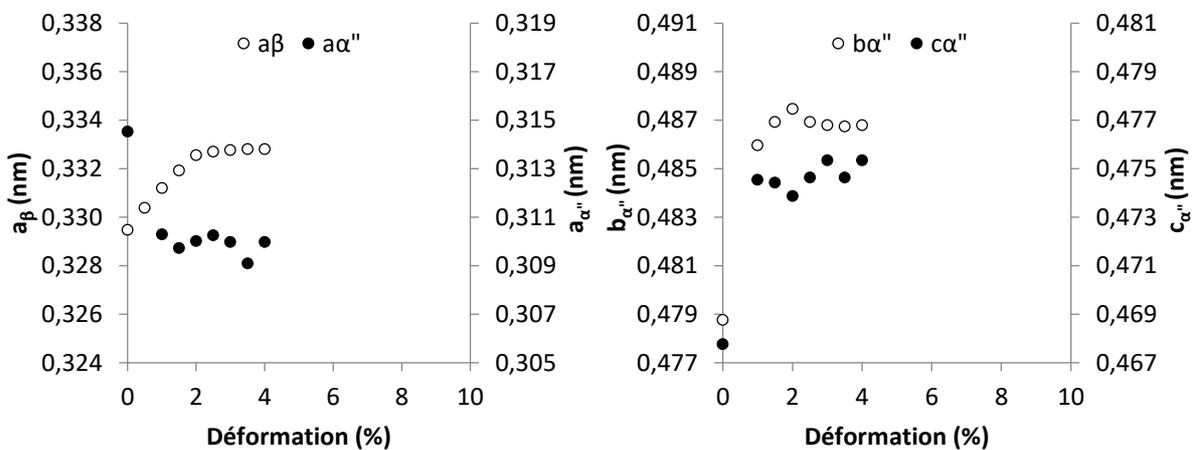


Figure 16 : Evolution des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite du Beta III tréfilé pendant un essai de traction : paramètres de l'austénite  $\beta$  ( $a_\beta$ ) et de la martensite  $\alpha''$  ( $a_{\alpha''}$ ,  $b_{\alpha''}$ ,  $c_{\alpha''}$ ).

Les pics de la martensite apparaissent à un assez faible taux de déformation dans ces alliages, cependant, la maille étant orthorhombique, le nombre de ces pics n'est pas suffisant pour calculer les paramètres de maille, c'est pourquoi ils ne sont pas indiqués aux petites déformations.

Dans l'alliage Beta III tréfilé, les paramètres de la martensite ont pu être calculés dès 1% de déformation. Le paramètre  $a_{\alpha''}$  semble constant aux incertitudes de mesures près, alors que le paramètre  $c_{\alpha''}$  augmente très légèrement de 0,4845 à 0,4855 nm quand la déformation appliquée augmente de 1 à 4%. Le paramètre  $b_{\alpha''}$  augmente d'abord linéairement jusqu'à 2% de déformation avant de se stabiliser. La déformation élastique de la martensite semble donc essentiellement accommodée selon l'axe b jusqu'à environ 2% de déformation avant que l'alliage ne se déforme par déformation plastique jusqu'à rupture.

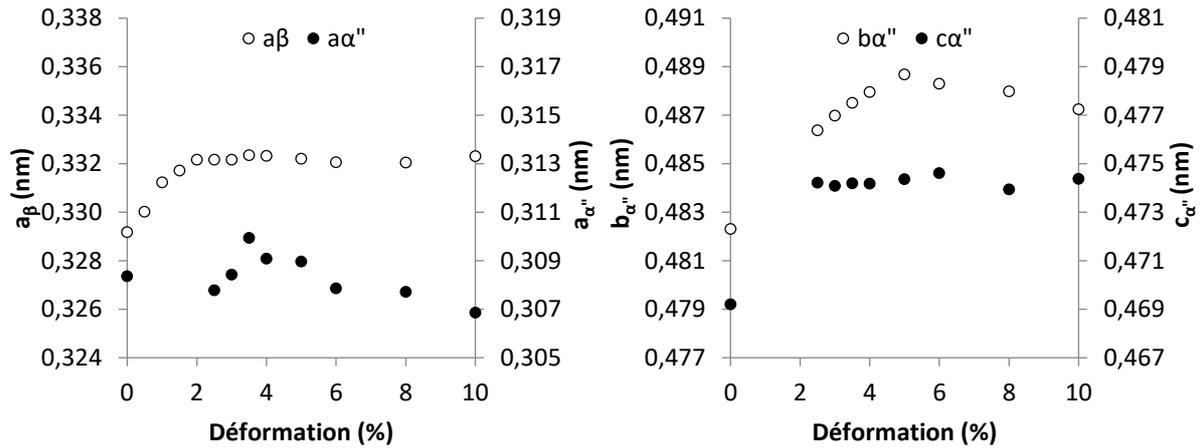


Figure 17 : Evolution des paramètres de maille du Beta III ST pendant un essai de traction : paramètres de l'austénite  $\beta$  ( $a_{\beta}$ ) et de la martensite  $\alpha''$  ( $a_{\alpha''}$ ,  $b_{\alpha''}$ ,  $c_{\alpha''}$ ).

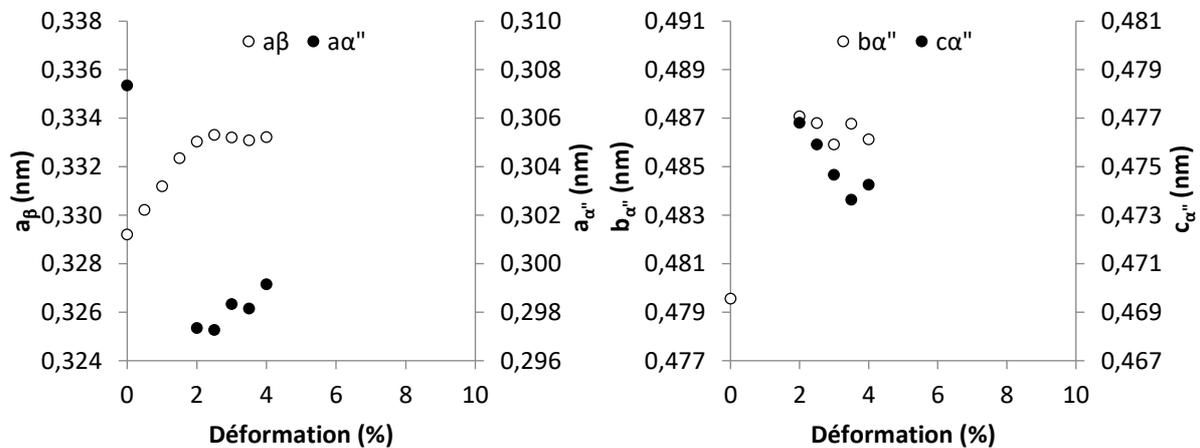


Figure 18 : Evolution des paramètres de maille du Beta III TC pendant un essai de traction : paramètres de l'austénite  $\beta$  ( $a_{\beta}$ ) et de la martensite  $\alpha''$  ( $a_{\alpha''}$ ,  $b_{\alpha''}$ ,  $c_{\alpha''}$ ).

Dans l'alliage Beta III ST, les paramètres de maille de la martensite n'ont pu être calculés qu'à partir de 2,5% de déformation. Cependant, le nombre de pics nécessaire à calculer précisément le paramètre  $a_{\alpha''}$  n'a été atteint qu'aux alentours de 4% de déformation ce qui explique les fluctuations importantes de ce paramètre avant 4% de déformation. La valeur du paramètre  $a_{\alpha''}$  de la martensite oscille autour de la valeur calculée en l'absence de contrainte, ce qui permet de considérer ce paramètre constant compte tenu de la difficulté de le mesurer précisément. Le paramètre  $c_{\alpha''}$  est également constant quelle que soit la déformation imposée et le paramètre  $b_{\alpha''}$  évolue de manière linéaire avant de se stabiliser vers 5 % de déformation. La déformation dans cet alliage semble donc accommodée par la déformation élastique de l'austénite puis la transformation martensitique induite sous contrainte et la déformation élastique de la martensite jusqu'à environ 5% de déformation. Comme pour l'état trifilé, la déformation élastique de la martensite est accommodée principalement selon l'axe b. A partir de 5% de déformation, seuls des mécanismes de déformation plastique accommodent la déformation.

Dans l'alliage Beta III TC les paramètres de maille de la martensite sont calculés dès 2% de déformation et la déformation semble accommodée par la distorsion des paramètres  $a_{\alpha''}$  et  $b_{\alpha''}$  jusqu'à rupture. Le paramètre  $c_{\alpha''}$  semble osciller autour d'une valeur moyenne.

## 4. Séquence de déformation

A partir des résultats précédents, on peut établir la séquence de déformation dans ces trois alliages de Beta III soumis à des traitements thermiques différents. Dans ces alliages, l'austénite  $\beta$  se déforme élastiquement de façon importante, ce qui est illustré par la distorsion d'environ 1,3% du paramètre de maille entre 0% et 2% de déformation imposée. Bien que les courbes de traction (chapitre III) ne montrent pas de réel plateau, les pics de la martensite apparaissent sur les diffractogrammes dès les premiers pourcents de déformation, ce qui montre bien l'existence d'une transformation martensitique induite sous contrainte qui a lieu dans le domaine de déformation plastique de l'alliage. Dans les alliages Beta III tréfilé et TC, la martensite se déforme assez peu élastiquement (sur une plage de 1-2%) avant que la martensite et l'austénite résiduelle se déforment de manière plastique.

Le cas du Beta III ST diffère car la martensite semble apparaître à plus haute déformation, ce qui rejoint l'observation faite au chapitre III. La martensite formée se déforme ensuite élastiquement jusqu'à 5% de déformation. Cependant, si on observe la courbe de traction de l'alliage, on peut voir que la rupture de pente due à la transformation pendant la charge est plus marquée et que la déformation recouvrable augmente aux hautes déformations (à partir de 5%, cf. Figure 8 d du chapitre III). Il semblerait que la part de déformation recouvrable due à la transformation martensitique soit donc plus importante à partir de 5% de déformation. On peut en conclure que dans cet alliage, la déformation recouvrable est d'abord surtout due à la déformation élastique de l'austénite puis également à la transformation martensitique induite sous contrainte à plus haute déformation.

Rappelons que le Beta III, bien que disponible industriellement, n'est pas une composition optimisée pour la superélasticité, c'est notamment pourquoi la transformation martensitique reste incomplète pendant l'essai de traction et ne participe que peu à la déformation recouvrable. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, il n'en est pas de même pour des alliages ayant une superélasticité optimisée.

## IV. Alliages $\beta$ métastable originaux

### 1. Essais de traction cyclique *in situ* sous rayonnement X synchrotron

Les alliages élaborés au laboratoire ont été étudiés sous forme de plaque d'épaisseur 0,3-0,5 mm et après un traitement de mise en solution solide et trempé (800°C dans le cas du Ti2334 et 900°C pour le Ti2448). L'étude portant sur l'alliage Ti2448 ST a été menée au cours d'un travail précédent (*Yang 2015*) et les résultats seront rappelés ici afin d'être comparés aux résultats de la présente étude sur l'alliage Ti2334. Les courbes de traction cyclique des alliages observés pendant l'essai sont présentés Figure 19.

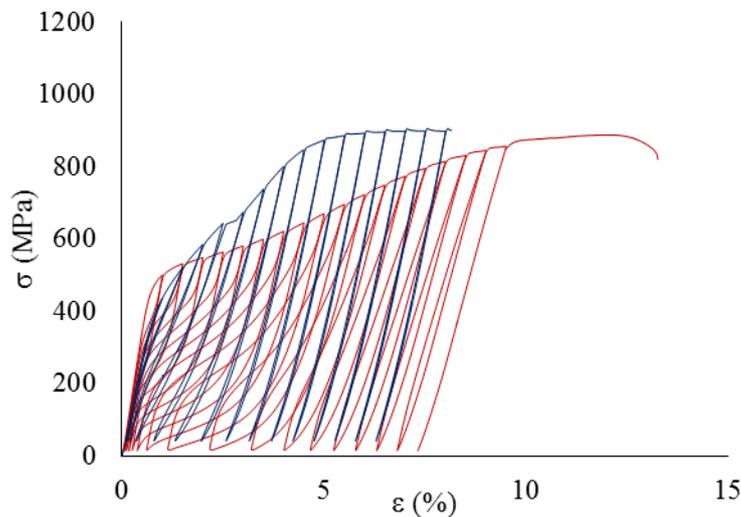


Figure 19 : Courbes de traction cyclique des alliages  $\beta$  métastable originaux en bleu le Ti2448 (*Yang 2015*) et en rouge le Ti2334.

### 2. Evolution des diffractogrammes

Les diffractogrammes obtenus sous rayonnement synchrotron dans l'état initial de l'alliage, à 10% de déformation sous charge et à la décharge après 10% de déformation sont représentés Figure 20(a) et (b), respectivement pour les alliages Ti2448 et Ti2334.

Dans l'état initial les deux alliages sont entièrement austénitiques, alors qu'à 10% de déformation, des pics de martensite sont visibles sous contrainte. Ces pics perdent en intensité après la décharge mais restent présents, montrant l'existence d'une transformation martensitique réversible induite par la contrainte dans ces deux alliages.

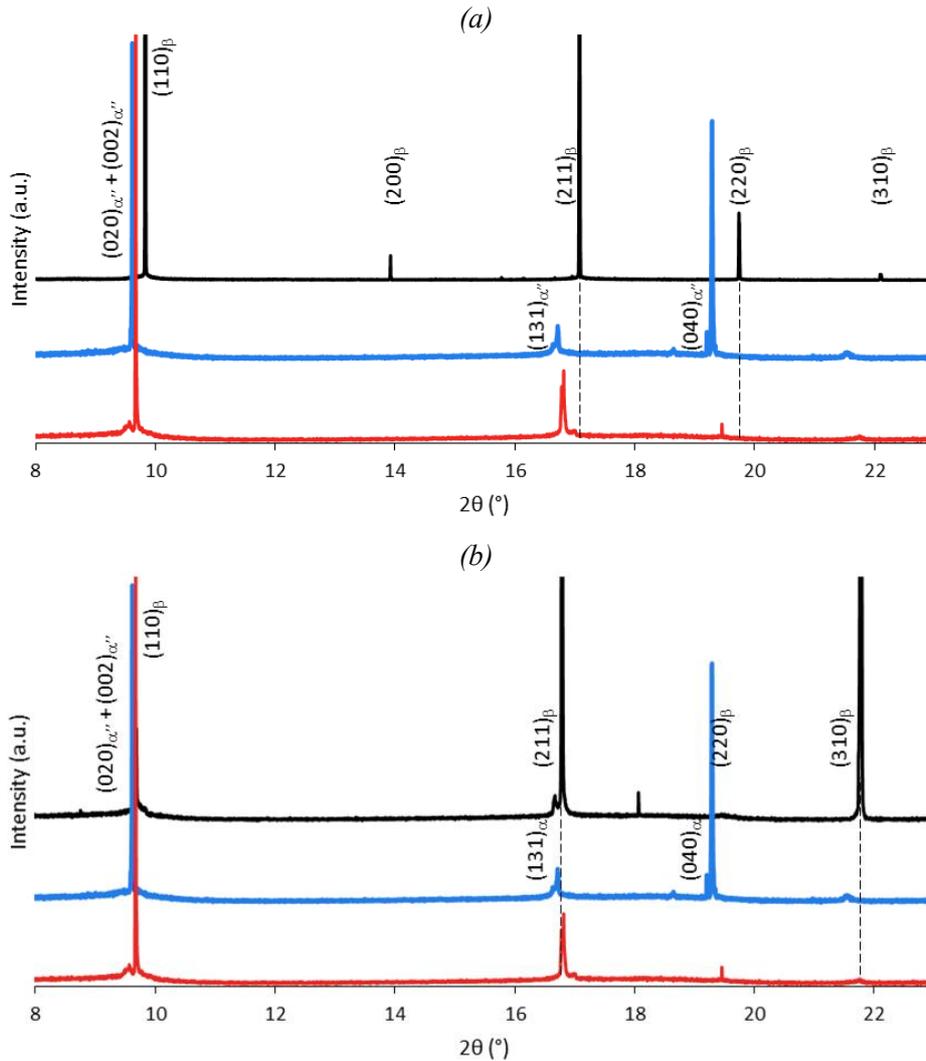


Figure 20 : Diffractogrammes des alliages Ti2448 ST (a) et Ti2334 (b) dans l'état initial (en haut), à 10% de déformation sous charge (au milieu) et à la décharge de la contrainte après 10% de déformation (en bas).

Afin de caractériser plus précisément cette transformation martensitique induite sous contrainte, les diffractogrammes obtenus pendant l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron à chaque charge (a) et après chaque décharge de la contrainte (b) sont présentés Figure 21 pour l'alliage Ti2448 ST et Figure 22 pour l'alliage Ti2334 ST. La déformation appliquée à chaque étape est indiquée à côté des diffractogrammes correspondants. Comme précédemment, seule une portion des diffractogrammes centrée sur les principaux pics des deux phases est présentée pour plus de clarté.

Pour l'alliage Ti2448 ST, le pic principal de l'austénite  $(110)_\beta$  se décale vers les petits angles et son intensité diminue quand la déformation augmente (Figure 21, à gauche). Dès 1,5% de déformation, un épaulement évident est visible à gauche du pic d'austénite qui correspond au pic  $(020)_{\alpha''}$  de la martensite. Son intensité augmente et sa position se décale vers les petits angles quand la déformation appliquée augmente. Les pics  $(111)_{\alpha''}$  et  $(021)_{\alpha''}$  apparaissent

également sur les diffractogrammes sous charge à partir de 3,5-4% de déformation. Quand la contrainte est relâchée (Figure 21, à droite), les pics d'austénite regagnent en intensité alors que les pics de martensite perdent en intensité, disparaissant même aux petites déformations, montrant que la transformation martensitique est bien réversible. A partir de 3,5-4% de déformation, les pics de martensite restent observables après décharge et leur intensité augmente avec la déformation appliquée, montrant que la transformation n'est plus totalement réversible. Le pic d'austénite est visible après décharge de la contrainte jusqu'à 8% de déformation. Il reste à la même position quelle que soit la déformation mais son intensité diminue de manière importante, l'alliage est principalement constitué de martensite à la fin de l'essai.

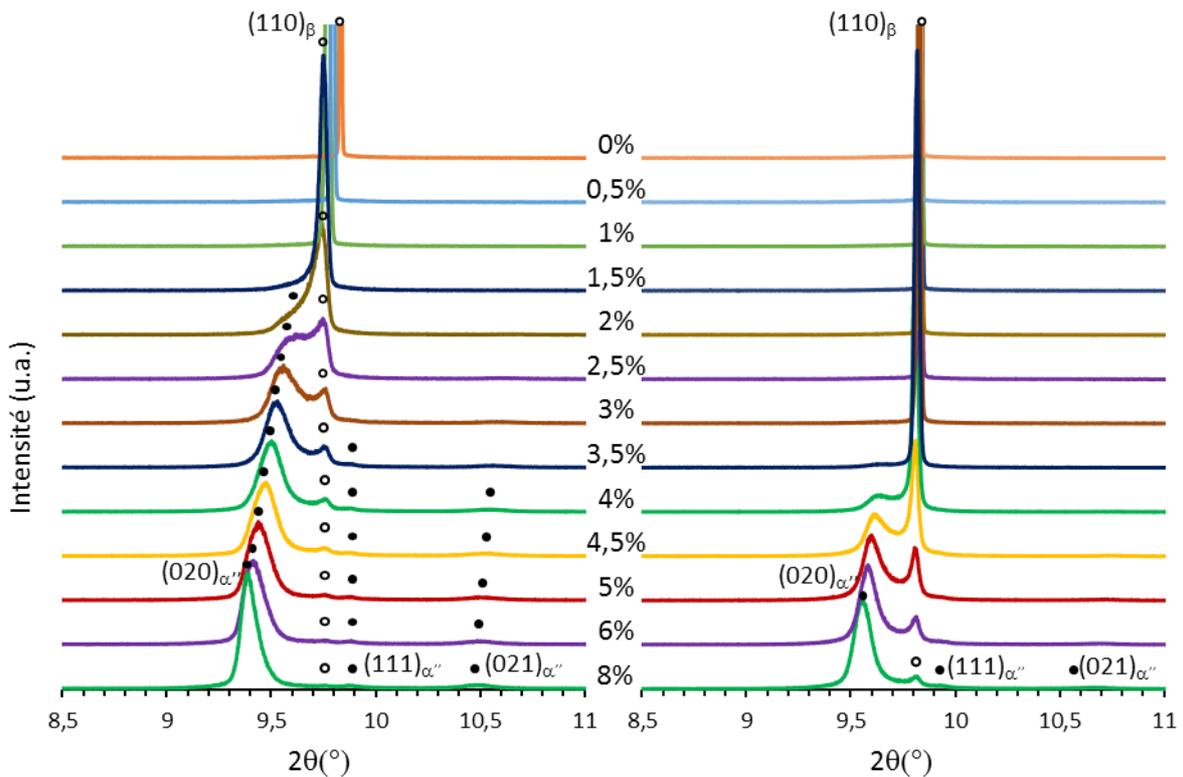


Figure 21 : Zoom sur l'évolution des diffractogrammes obtenus sous charge (à gauche) et après décharge (à droite) au cours de l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron de l'alliage Ti2448 ST (Yang 2015).

Dans le cas de l'alliage Ti2334 ST, les pics de martensite apparaissent également à partir de 1,5% de déformation et leur intensité augmente quand la déformation appliquée augmente (Figure 22, à gauche). En parallèle, le pic principal (110)<sub>β</sub> de l'austénite se déplace vers les petits angles et perd en intensité jusqu'à devenir indiscernable du pic (002)<sub>α''</sub> de la martensite aux grandes déformations. Ce pic (002)<sub>α''</sub> devient le pic le plus intense à haute déformation et l'austénite semble avoir totalement disparue. Quand la contrainte est relâchée (Figure 22, à droite), le pic d'austénite regagne en intensité et les pics de martensite diminuent en intensité montrant que la transformation martensitique est bien réversible. Cependant, à haute

déformation (8, 10 et 12%), il est évident que le pic de martensite reste le pic le plus intense à la décharge, le pic d'austénite ne formant plus qu'un épaulement à droite du pic  $(020)_{\alpha''}$ . La transformation n'est donc plus entièrement réversible : la martensite est stabilisée et la fraction d'austénite dans l'alliage a beaucoup diminué.

Les deux alliages présentent donc un comportement assez similaire avec un décalage des pics d'austénite et de martensite sous charge quand la déformation augmente. Et l'apparition progressive de la transformation martensitique qui est d'abord parfaitement réversible puis ne l'est que partiellement à plus grande déformation. Seules les valeurs de déformation diffèrent d'un alliage à l'autre. La variation observée des positions des pics étant vraisemblablement due à la déformation élastique, les paramètres de maille et leur évolution avec l'augmentation de la déformation ont été calculés et sont présentés dans le paragraphe ci-dessous.

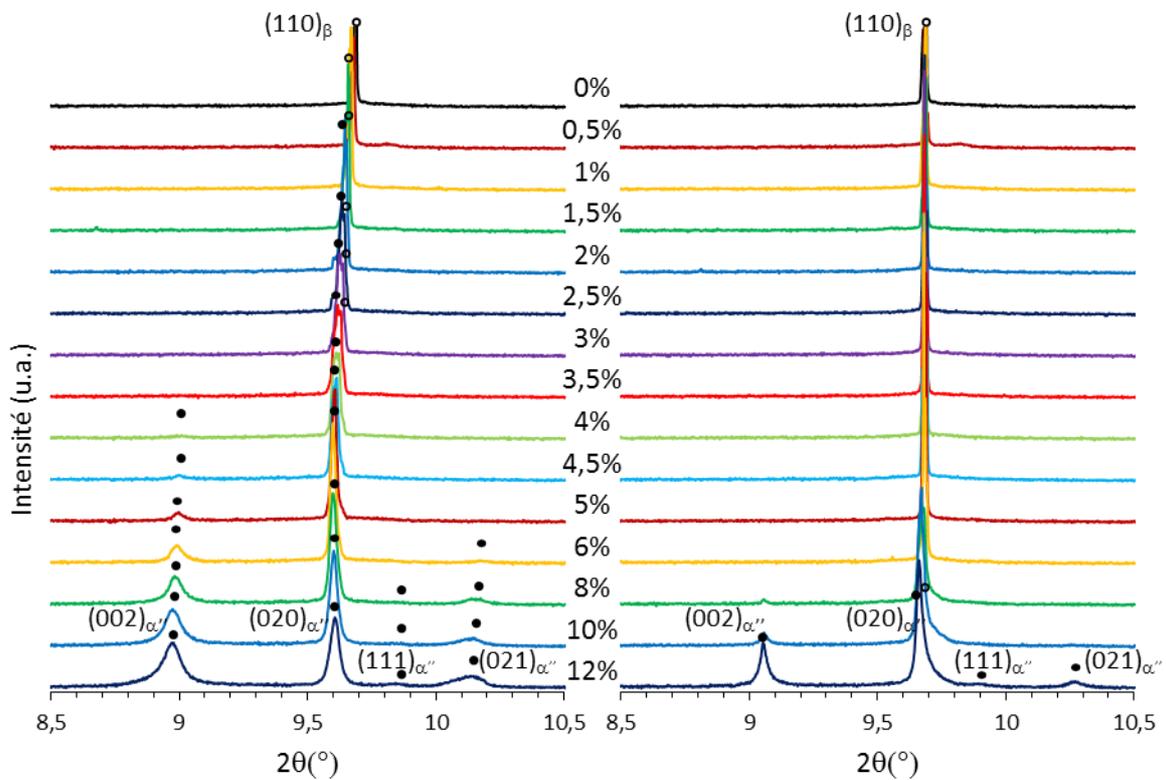


Figure 22 : Zoom sur l'évolution des diffractogrammes obtenus sous charge (à gauche) et après décharge (à droite) au cours de l'essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron de l'alliage Ti2334 ST.

### 3. Calcul des paramètres de maille

La Figure 23 décrit l'évolution des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite de l'alliage Ti2448 ST pendant un essai de traction. Le paramètre  $a_{\beta}$  de l'austénite augmente de façon linéaire jusqu'à 2% de déformation et les paramètres de la martensite évoluent de manière linéaire jusqu'à 4,5% de déformation. Il est intéressant de remarquer que les paramètres  $b_{\alpha''}$  et

$c_{\alpha''}$  augmentent et le paramètre  $a_{\alpha''}$  diminue, montrant que la maille se contracte selon l'axe a et se dilate selon les axes b et c. Les paramètres de maille de l'austénite et de la martensite se stabilisent ensuite à plus haute déformation, traduisant l'accommodation de la déformation uniquement par des mécanismes de plasticité.

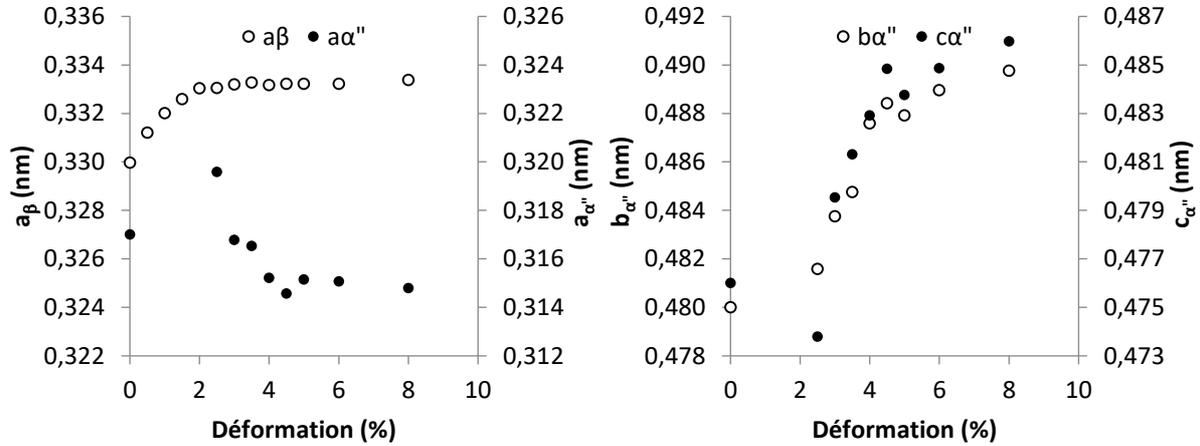


Figure 23 : Evolution des paramètres de maille de l'alliage Ti2448 ST pendant un essai de traction : paramètres de l'austénite  $\beta$  ( $a_{\beta}$ ) et de la martensite  $\alpha''$  ( $a_{\alpha''}$ ,  $b_{\alpha''}$ ,  $c_{\alpha''}$ ).

L'évolution des paramètres de maille de l'alliage Ti2334 ST est présentée Figure 24. L'austénite se déforme d'abord élastiquement jusqu'à environ 3% de déformation puis son paramètre de maille  $a_{\beta}$  se stabilise à environ 0,3376 nm. Les paramètres de maille de la martensite ont pu être calculés dès 2% de déformation, mais pas dès son apparition à 1,5% de déformation. Les paramètres  $a_{\alpha''}$  et  $b_{\alpha''}$  évoluent de manière continue jusqu'à 4% de déformation avant de se stabiliser alors que le paramètre  $c_{\alpha''}$  ne semble se stabiliser qu'après 6% de déformation. La martensite et l'austénite résiduelle ne se déforment alors plus que plastiquement. Comme précédemment, les paramètres de maille de la martensite ont été calculés après décharge de la contrainte et les valeurs obtenues, constantes à chaque cycle, sont indiqués sur les figures à 0% de déformation.

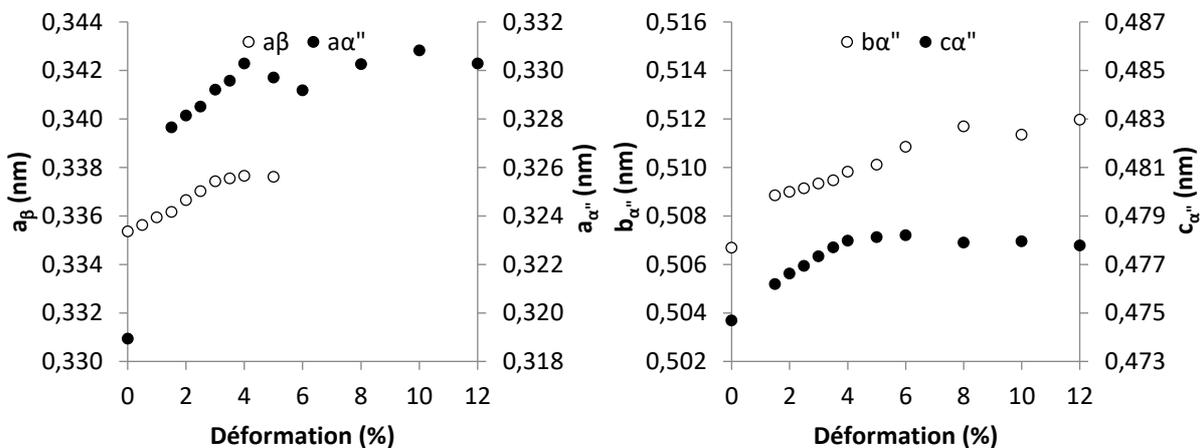


Figure 24 : Evolution des paramètres de maille de l'alliage Ti2334 ST pendant un essai de traction : paramètres de l'austénite  $\beta$  ( $a_{\beta}$ ) et de la martensite  $\alpha''$  ( $a_{\alpha''}$ ,  $b_{\alpha''}$ ,  $c_{\alpha''}$ ).

## 4. Séquence de déformation

A partir des essais de traction cycliques, des diffractogrammes et du calcul des paramètres de maille, la séquence d'activation des mécanismes permettant d'accommoder la déformation a été déterminée pour les alliages superélastiques Ti2448 ST et Ti2334 ST. Ces deux alliages suivent la même séquence de déformation, mais à des valeurs de déformation imposée différentes, comme cela est détaillé ci-dessous.

Pour l'alliage Ti2334, l'austénite se déforme élastiquement jusqu'à 3% de déformation (respectivement 1,5-2% pour l'alliage Ti2448). Une rupture de pente apparaît sur la courbe de traction à environ 1% de déformation et coïncide à l'apparition des pics de martensite sur les diffractogrammes pour les deux alliages. La martensite ainsi formée se déforme élastiquement jusqu'à 4% de déformation pour l'alliage Ti2334 (respectivement 4,5% pour l'alliage Ti2448). Les paramètres de maille de la martensite se stabilisent ensuite (à l'exception du paramètre  $c_{\alpha}$  de l'alliage Ti2334 qui continue à se déformer élastiquement jusqu'à 6% de déformation). La martensite et l'austénite résiduelle se déforment alors exclusivement de manière plastique, ce qui correspond bien aux courbes de traction et à l'augmentation importante de la déformation résiduelle (chapitre III).

## V. Discussion

Tous les alliages de l'étude se déforment partiellement ou complètement, de manière réversible, par transformation martensitique induite par la contrainte. Le NiTi montre l'apparition d'une phase R intermédiaire, également réversible, avant l'apparition de la phase B19'. Cet alliage montre une importante déformation recouvrable mais la rupture apparaît sans déformation plastique de l'alliage, ce qui mène à une rupture fragile qu'il est difficile d'anticiper. Tous les alliages  $\beta$  métastable montrent par contre de la déformation plastique avant la rupture, ce qui pourrait permettre de l'anticiper. Ces alliages présentent néanmoins une superélasticité bien plus faible que le NiTi, même si l'alliage Ti2334 montre une superélasticité supérieure aux autres alliages de cette famille. Aux vues des résultats précédents, trois points semblent intéressants à discuter ici : la différence de comportement du Beta III en fonction de son état métallurgique, l'origine de la superélasticité supérieure de l'alliage Ti2334 et les possibilités d'amélioration des alliages étudiés.

Même si les alliages Beta III tréfilé et TC ne montrent pas beaucoup de superélasticité, la transformation martensitique est observée dans le domaine de déformation plastique. L'activation de cette transformation comme mécanisme de déformation plastique dans cette famille d'alliage est parfois observée, mais elle n'est en général pas réversible. On parle alors d'effet TRIP pour TRansformation Induced Plasticity (*Marteleur 2012, Sun 2013*). Cette transformation a cependant été observée de manière réversible dans le domaine plastique pour

l'alliage Ti-24Nb-0,5O (Castany 2015) qui présente une contrainte de transformation proche de la limite d'élasticité de l'austénite. Il semble donc que le Beta III présente cette même caractéristique. Le Beta III ST est un alliage plus intéressant car il présente une ductilité importante et une déformation recouvrable due à la transformation martensitique qui augmente avec la déformation. Cette dernière propriété vient du fait que la contrainte de transformation est légèrement supérieure à la limite d'élasticité de l'alliage : la transformation martensitique et la déformation plastique ont alors lieu simultanément. La transformation est réversible et la déformation recouvrable augmente avec la déformation imposée alors que la transformation martensitique est de plus en plus importante.

Remarquons enfin que cet alliage a déjà été observé *in situ* sous rayonnement synchrotron lors d'un essai de traction par Cai et al. (2013b) dans un état recuit proche de notre condition ST. Ils ont bien observé la transformation martensitique induite par la contrainte et sa réversibilité, mais n'ayant fait que trois cycles à 4%, 5% et 8%, ils n'ont pas observé aussi précisément que dans la présente étude l'évolution de cette transformation. D'autant que nous avons vu que le comportement de l'alliage se stabilise à partir de 4-5% de déformation. Ils n'ont ainsi pas pu mettre en évidence l'augmentation de la déformation recouvrable avec la déformation imposée et n'ont pas calculé l'évolution des paramètres de maille des deux phases. Ils ont par contre clairement mis en évidence que les grains qui ont déjà été transformés lors un précédent cycle se transformeront à nouveau sous une contrainte inférieure à la contrainte initiale de transformation. Ceci est dû aux contraintes résiduelles induites dans l'austénite par la martensite résiduelle et les dislocations, alors que les grains qui ne se sont jamais transformés le seront à une contrainte supérieure. Ainsi au cours des cycles, les grains s'étant déjà transformés se transforment à plus basse contrainte, ce qui explique l'apparition à plus basse contrainte de la rupture de pente caractéristique du comportement superélastique dans le Beta III ST à haute déformation (Figure 8 d du chapitre III).

Les essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron que nous avons effectués nous ont permis d'obtenir les valeurs des paramètres de maille des deux phases pour tous les alliages  $\beta$  métastable étudiés. Or, la connaissance de ces paramètres pour l'austénite et pour la martensite stabilisée après décharge permet de calculer les déformations maximales théoriques que l'on peut attendre de la transformation martensitique (Kim 2006b). Les expressions de ces déformations maximales théoriques selon les directions  $\langle 110 \rangle_\beta$ ,  $\langle 100 \rangle_\beta$  et  $\langle 111 \rangle_\beta$  sont rappelées respectivement dans les équations (1), (2) et (3).

$$\varepsilon_{110} = \frac{b_{\alpha''} - a_\beta \sqrt{2}}{a_\beta \sqrt{2}} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{100} = \frac{\sqrt{b_{\alpha''}^2 + c_{\alpha''}^2 - 2a_\beta}}{2a_\beta} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{111} = \frac{\sqrt{a_{\alpha''}^2 + b_{\alpha''}^2} - a_{\beta}\sqrt{3}}{a_{\beta}\sqrt{3}} \quad (3)$$

Ces calculs ont donc été faits pour tous les alliages  $\beta$  métastable étudiés et les résultats sont reportés dans le Tableau 1. Ils permettent de confirmer que la direction  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  est bien la direction de sollicitation donnant une déformation recouvrable due à la transformation maximale. Tous les alliages de l'étude montrent une déformation théorique selon cette direction légèrement supérieure à 3% sauf pour l'alliage Ti2334 qui atteint près de 7%, soit plus du double des autres alliages. Cela concorde avec la grande superélasticité observée pendant l'essai de traction effectué au chapitre III, l'alliage étant justement très texturé dans la direction  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ . La superélasticité supérieure de l'alliage Ti2334 est donc due à ces paramètres de maille, et plus particulièrement au paramètre  $b_{\alpha''}$  dont la valeur est très supérieure à celle des autres alliages.

Selon ces calculs, l'alliage Ti2448 présente des valeurs théoriques proches de celles du Beta III, ce qui est confirmé par les mesures expérimentales (Tableau 1). Mais la transformation dans les alliages Beta III ayant lieu dans le domaine plastique, on observe une accumulation de la déformation résiduelle dès les premiers cycles de charge contrairement à l'alliage Ti2448 qui présente alors un comportement plus intéressant.

Nous pouvons aussi remarquer que les alliages Beta III (tréfilé, TC et ST) et Ti2448 présentent une grande élasticité de l'austénite (supérieure ou égale à 1%, Tableau 1). Mais pour ces alliages, l'austénite continue à se déformer élastiquement en même temps que la transformation opère et les deux mécanismes sont responsables de la déformation recouvrable mesurée. Par contre, l'alliage Ti2334 présente une moins grande élasticité de l'austénite et sa déformation recouvrable est essentiellement due à la transformation martensitique. A contrario, la martensite se déforme relativement peu élastiquement dans tous les alliages sauf pour l'alliage Ti2448 où la martensite peut se déformer jusqu'à 2,57% selon l'axe  $c_{\alpha''}$ , ce qui contribue aussi certainement à la bonne déformation recouvrable de cet alliage.

Enfin, tous les alliages présentent une déformation recouvrable mesurée plus faible que la valeur théorique maximale. Cela peut s'expliquer de différentes manières selon l'alliage considéré. Pour le Beta III ST par exemple, nous avons vu au chapitre III que sa texture n'était pas optimale et que les grains orientés selon  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  ne sont pas majoritaires. Un contrôle de la texture pourrait alors permettre d'augmenter sensiblement sa superélasticité. Il en est de même pour les fils de Beta III tréfilé et TC et pour l'alliage Ti2448. Pour l'alliage Ti2334, nous avons par contre vu que la texture était déjà optimisée (chapitre III) et l'augmentation de sa superélasticité par l'amélioration de la texture sera assez faible. La différence entre la superélasticité expérimentale et théorique est alors due à des phénomènes empêchant la transformation inverse d'être totale. Il est très probable que ce soit l'accumulation de dislocations qui réduise la mobilité des interfaces martensite/austénite et donc augmente la déformation résiduelle (*Sun 2010, 2011*). Une solution pour améliorer encore la superélasticité de cet alliage sera alors d'augmenter la contrainte critique d'activation des dislocations en

diminuant la taille de grains par exemple, comme cela a déjà été fait pour d'autres alliages (*Sun 2010, Yang 2014*).

Tableau 1 : Paramètres de maille hors contrainte des alliages  $\beta$  métastable de l'étude, calcul théorique de la déformation due à la transformation martensitique, superélasticité mesurée et distorsions élastiques mesurées des paramètres de maille ; les valeurs maximales de chaque paramètre sont indiquées en gras.

	<b>Beta III</b> <i>tréfilé</i>	<b>Beta III</b> <i>ST</i>	<b>Beta III</b> <i>TC</i>	<b>Ti2448</b> <i>ST</i>	<b>Ti2334</b> <i>ST</i>
$a_{\beta}$ (nm)	0,32867	0,32835	0,32828	0,32982	<b>0,33507</b>
$a_{\alpha'}$ (nm)	0,31453	0,30835	0,30734	0,31585	<b>0,31893</b>
$b_{\alpha'}$ (nm)	0,47877	0,48230	0,47955	0,48058	<b>0,50668</b>
$c_{\alpha'}$ (nm)	0,46777	0,46919	0,46441	<b>0,47581</b>	0,47468
<b>Selon &lt;110&gt;</b>	3,00%	3,86%	3,29%	3,03%	<b>6,93%</b>
<b>Selon &lt;100&gt;</b>	1,83%	2,46%	1,68%	2,52%	<b>3,60%</b>
<b>Selon &lt;111&gt;</b>	0,63%	0,66%	0,17%	0,67%	<b>3,16%</b>
<b>Superélasticité mesurée (chap III)</b>	2,00%	2,00%	1,60%	2,3%*	<b>3,9%</b>
<b>Distorsion selon <math>a_{\beta}</math></b>	<b>1,35%</b>	0,95%	1,22%	1,04%	0,67%
<b>Distorsion selon <math>a_{\alpha'}</math></b>	-0,10%	-0,30%	0,61%	<b>-1,50%</b>	0,80%
<b>Distorsion selon <math>b_{\alpha'}</math></b>	0,17%	0,18%	-0,20%	<b>1,70%</b>	0,61%
<b>Distorsion selon <math>c_{\alpha'}</math></b>	0,17%	0,03%	-0,53%	<b>2,57%</b>	0,34%

\* valeur relevée dans l'étude de Yang et al. (2015).

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des essais de traction *in situ* sous rayonnement X synchrotron afin de caractériser finement la transformation martensitique induite sous contrainte dans les six alliages superélastiques de notre étude. Les résultats obtenus montrent que cette analyse est adaptée à la caractérisation des alliages superélastiques, quel que soit le système (NiTi ou alliages de titane  $\beta$  métastable) et permettent de compléter les informations disponibles à partir de la courbe de traction. Pour chaque alliage, l'acquisition des diffractogrammes à chaque charge et décharge a permis de suivre l'évolution des pics en présence à chaque étape de l'essai de traction et de déterminer le domaine d'activation de la transformation martensitique sous contrainte. Le caractère réversible de cette transformation a été mis en lumière par une comparaison entre les intensités des pics d'austénite et de martensite sous charge et après décharge de la contrainte. Et les paramètres de maille des phases ont pu être calculés en fonction de la déformation afin de déterminer plus précisément la séquence de déformation pendant l'essai de traction.

L'alliage NiTi appartient à un système très différent des alliages de titane  $\beta$  métastable. Nous avons pu montrer la formation d'une phase R intermédiaire qui est induite par la contrainte et réversible dans les premiers stades de déformation (*Otsuka 2005, Héraud 2015*). A plus grande déformation, la martensite B19' est plus stable que la phase R et la transformation B2 vers B19' prend le relais. Les phases B2, R et B19' coexistent alors pendant un temps avant que la phase R ne disparaisse totalement. La transformation est complètement réversible dans cet alliage et permet une déformation recouvrable importante. Par contre, la rupture de l'alliage intervient juste à la limite élastique de la martensite sans plasticité apparente.

Les alliages de titane  $\beta$  métastable étudiés montrent une transformation martensitique induite par la contrainte directement entre la phase austénitique  $\beta$  et la martensite  $\alpha'$ . Les alliages montrent différentes valeurs de superélasticité selon leur composition et les traitements thermiques appliqués. Les alliages Beta III ST et Ti2448 montrent une superélasticité comparable mais ont un comportement très différent. L'alliage Ti2448 montre un plateau de contrainte dû à la transformation martensitique induite sous contrainte comme le Ti2334 et nombre d'alliages de la littérature (*Miyazaki 2006, Bertrand 2010, Gordin 2013, Héraud 2015*) tandis que les alliages Beta III ne présentent pas de plateau. Dans les alliages Beta III, la transformation a plutôt lieu dans le domaine plastique et l'étude *in situ* sous rayonnement synchrotron permet de s'assurer de son apparition puisqu'il est difficile de l'observer au moyen de la courbe de traction. Notons que cette transformation a été observée dans cet alliage pour différents traitements thermiques dans d'autres travaux (*Laheurte 2005, Cai 2013b*). Nous avons également montré que les alliages Beta III tréfilé et TC montrent peu de transformation martensitique mais une élasticité de l'austénite importante. Les alliages Beta III ST et Ti2448 montrent une élasticité de l'austénite également importante mais qui est accompagnée de la transformation martensitique d'une importante fraction de l'austénite.

Les alliages Ti2448 et Ti2334 montrent un plateau de transformation et une grande part de transformation martensitique puisqu'aux grandes déformations l'austénite n'est plus détectable sur les diffractogrammes. L'alliage Ti2334 présente de loin la meilleure superélasticité grâce à une texture optimale selon la direction  $\langle 110 \rangle_\beta$  et à une plus grande taille de maille de la martensite. Tous les alliages  $\beta$  métastable présentent une déformation plastique avant rupture (indiquée à la fois par la courbe de traction et par la stabilisation des paramètres de maille aux grandes déformations), au contraire du NiTi qui présente une rupture fragile sans déformation plastique.



# Chapitre V : Evaluation de la durée de vie en fonctionnement : des essais de fatigue au prototypage

I.	Introduction.....	123
II.	Essais de stabilité cyclique et de fatigue .....	124
1.	Introduction.....	124
2.	Essais de stabilité cyclique .....	124
i.	Principe .....	124
ii.	Résultats .....	125
3.	Essais de fatigue .....	129
i.	Principe.....	129
ii.	Courbe déformation maximale - durée de vie.....	129
iii.	Evolution de la réponse mécanique des alliages.....	131
4.	Discussion.....	135
III.	Essais sur prototypes de lime endodontique.....	137
1.	Introduction.....	137
2.	Obtention des fils.....	139
3.	Essais de torsion et de flexion sur prototypes.....	140
i.	Essais de torsion .....	140
ii.	Essais de flexion .....	142
4.	Sollicitation dynamique.....	144
i.	Durée de vie en rotation.....	144
ii.	Avancée dans un canal dentaire artificiel.....	146
5.	Discussion.....	150
IV.	Conclusion .....	152



# I. Introduction

Les limes endodontiques sont soumises pendant leur utilisation à de très sévères déformations cycliques comme montré sur la Figure 1.

Le canal endodontique peut présenter un ou plusieurs coudes importants qui vont localement imposer une déformation importante à la lime. Si un alliage superélastique peut aisément accommoder ces déformations en sollicitation quasi statique, une sollicitation cyclique peut conduire à une rupture en fatigue de l'instrument, bien qu'il n'ait pas été soumis à une sollicitation excédant ses limites mécaniques déterminées par des essais mécaniques conventionnels.

Il est donc très important d'étudier le comportement en fatigue des alliages destinés aux applications endodontiques (*Grande 2006, Peters 2004*).

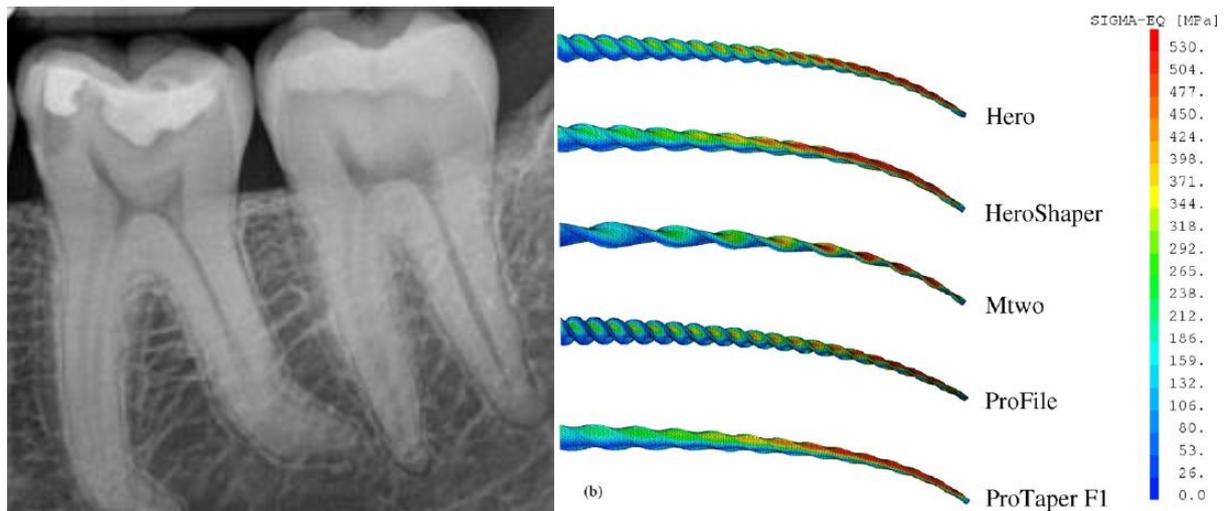


Figure 1 : a) Dent cariée à gauche nécessitant un traitement endodontique et possédant un canal à géométrie complexe. B) Modélisation du champ de contrainte dans différentes limes endodontiques soumises à une sollicitation simple de flexion (*Arbab-Chirani 2011*).

Cette étude a donc pour objectif principal de déterminer la tenue en fatigue des alliages de titane  $\beta$  métastable afin de déterminer leur capacité à être utilisés dans la fabrication de limes endodontiques. Des prototypes ont aussi été réalisés et testés selon la norme en vigueur dans le domaine de l'instrumentation de préparation canalair.

## II. Essais de stabilité cyclique et de fatigue

### 1. Introduction

Selon Eggeler (2004), la fatigue est une « accumulation irréversible de changements structuraux localisés dans l'alliage ». Les cycles répétés créent un désordre dans le réseau cristallin, qui résulte en défauts de surface pouvant s'accumuler jusqu'à la formation de fissures, amorces de la rupture en fatigue.

Le plus souvent, la tenue en fatigue est déterminée par des essais cycliques pilotés en contrainte. C'est à dire que le matériau subit une sollicitation oscillant entre deux valeurs extrêmes de contrainte. Compte tenu du type d'application et de la géométrie des éprouvettes (partie utile relativement fine), nous avons plutôt privilégié des essais de fatigue de types traction-traction contrôlés en déformation : le matériau subit alors une déformation cyclique entre une valeur de déformation maximale et une contrainte minimale positive. Le choix de fixer une contrainte minimale positive plutôt qu'une déformation minimale résulte du fait que compte-tenu des déformations importantes appliquées, l'éprouvette se trouve rapidement en compression et risque le flambage, ce qu'il faut absolument éviter. Ce type d'essai, moins courant, se retrouve surtout dans la littérature pour évaluer des matériaux superélastiques (Maletta 2014, Tahara 2009). Il est à noter que le comportement du Nitinol est sensible au type de sollicitation : la compression est bénéfique à la durée de vie des alliages car elle tend à refermer les microfissures alors que si l'alliage n'est sollicité qu'en traction, les microfissures se propageront plus facilement. Un essai en tension-tension (contrainte toujours positive) sera donc plus sévère qu'un essai en traction-compression alternée (Moumni 2005).

Pour les applications endodontiques, et d'autant plus pour les alliages présentant un comportement superélastique dû à une transformation de phase, il est intéressant de s'intéresser à la stabilité cyclique du comportement mécanique. En effet cette réponse peut évoluer de manière importante en fonction des cycles et il faut s'assurer que non seulement l'outil ne rompra pas pendant son utilisation mais qu'il continuera à remplir sa fonction.

### 2. Essais de stabilité cyclique

#### i. Principe

L'essai choisi afin d'évaluer la stabilité de la réponse mécanique des alliages consiste à appliquer mille cycles de 2% de déformation, la décharge s'effectuant pour chaque cycle à contrainte nulle afin d'éviter la compression. Ces essais sont effectués à une vitesse de déformation faible de 0,01mm/s (taux de déformation d'environ  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , équivalent à une fréquence d'environ 0,015 Hz) afin de pouvoir caractériser la transformation martensitique

induite par la contrainte et permettre l'observation, quand il y a lieu, du plateau de contrainte associé (*Tobushi 1998, Xie 2016*).

L'évolution de la réponse mécanique quand l'alliage est soumis à ces sollicitations répétées est alors illustrée en traçant plusieurs cycles à  $N = 1, 10, 100, 500$  et  $1000$  cycles. Les valeurs de déformation résiduelle et de contrainte maximale sont ensuite relevées afin de pouvoir comparer la stabilité cyclique des alliages de l'étude.

Les alliages ont été testés sous forme de fils taillés en éprouvette. L'alliage Ti2334 ST n'ayant pas pu être obtenu sous forme de fil, les résultats présentés ici ont été obtenus sur une éprouvette plate conventionnelle.

## ii. Résultats

L'évolution de la réponse mécanique des alliages de l'étude pendant les essais de stabilité cyclique est présentée sur la Figure 2. Dès le premier cycle, la plupart des alliages étudiés présentent une importante déformation résiduelle simplement due à la déformation plastique. Seuls les alliages NiTi, Ti2448 tréfilé et Ti2334 ST montrent une déformation parfaitement recouvrable pour le premier cycle.

Le comportement du NiTi est stable au niveau de la déformation résiduelle qui reste très faible (retour quasiment parfait pour les 1000 cycles), mais le niveau de contrainte du plateau de transformation martensitique diminue de manière importante, passant d'environ 400 à 200 MPa. De même, la contrainte nécessaire à la transformation martensitique inverse lors de la décharge diminue comme cela l'a déjà été observé dans la littérature (*Miyazaki 1986, Kim 2006b, Xye 2006*). Cela est généralement attribué à la présence de dislocations qui créent un champ de contrainte dans le matériau permettant d'aider la transformation (*Kang 2009, Simon 2010, Eggeler 2004, Robertson 2012, Maletta 2014*).

Les alliages Beta III tréfilé, TC et ST montrent une réponse mécanique qui semble assez stable. Le premier cycle induit une déformation plastique assez importante (surtout dans le cas du Beta III ST). Les alliages Beta III tréfilé et TC présentent un comportement proche d'un matériau conventionnel tandis que la courbe de décharge au premier cycle du Beta III ST est clairement pseudoélastique. Dès les cycles suivants, le comportement des alliages Beta III semble proche de celui d'un matériau conventionnel avec un comportement élastique où la faible accumulation de déformation résiduelle est principalement due à la microplasticité induite par la sollicitation cyclique.

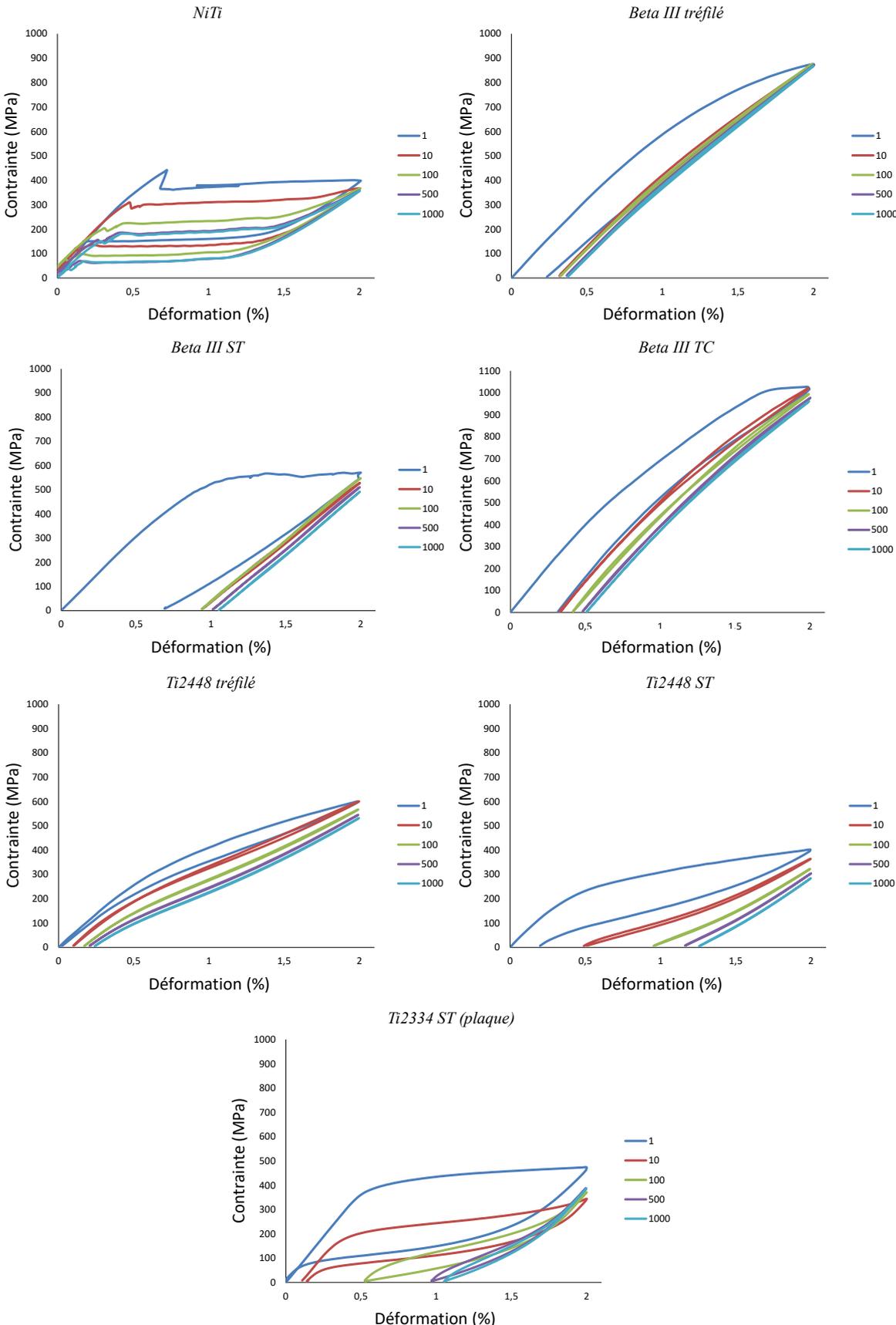


Figure 2 : Courbes des cycles à 2% de déformation, température ambiante et vitesse de 0,01 mm/s.

A contrario, les alliages Ti2448 tréfilé, ST et Ti2334 ST présentent un comportement plus caractéristique des alliages superélastiques avec une rupture de pente particulièrement marquée dans le cas du Ti2334 ST. Cependant, l'aire de l'hystérésis diminue pour ces alliages et le plateau de transformation semble se déplacer vers les plus petites contraintes au cours des cycles comme cela a été observé pour le NiTi. Les alliages Ti2448 ST et Ti2334 ST montrent de plus une perte de superélasticité visible au cours des cycles. Ce phénomène, aussi constaté sur un alliage Ti-Nb-Zr (*Sheremetyev 2016*), est probablement lié, comme dans le cas du NiTi, à l'accumulation de défauts plastiques et de martensite stabilisée (*Kang 2009, Simon 2010, Eggeler 2004, Robertson 2012, Sheremetyev 2016*). L'alliage Ti2448 tréfilé présente quant à lui un comportement très intéressant puisque son comportement mécanique semble bien plus stable que celui des alliages Ti2334 et Ti2448 ST.

La déformation résiduelle est un paramètre important de la fatigue des alliages présentant une transformation martensitique car elle représente une mesure de l'évolution cyclique des propriétés superélastiques. Son évolution au cours des 1000 cycles est représentée sur la Figure 3 (a). La déformation recouvrable a déjà été un peu discutée en s'appuyant sur la Figure 2 mais le tracé de cette évolution permet d'approfondir les observations.

Les différents alliages montrent des tendances assez différentes. Les alliages tréfilés (Ti2448, Beta III et Beta III TC) semblent rapidement atteindre une stabilisation de la réponse mécanique, avec une faible évolution de la déformation résiduelle au cours des cycles. Le NiTi semble très peu se déformer et se stabilise très tôt, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (*Maletta 2014*). Les alliages ST (Beta III, Ti2448 et Ti2334) évoluent continuellement jusqu'à une valeur très importante de déformation résiduelle à la fin de l'essai.

La Figure 3 (b) représente l'évolution de la contrainte maximale nécessaire à déformer chaque alliage au cours des cycles. Les alliages Beta III tréfilé et TC sont ceux présentant une contrainte maximale la plus élevée et relativement constante (900-1000 MPa). Le Beta III tréfilé présente légèrement moins de déformation résiduelle que le Beta III TC et une contrainte maximale légèrement inférieure.

Les alliages Beta III ST et Ti2448 tréfilé présentent une contrainte maximale très semblable et qui diminue légèrement au cours des cycles (d'environ 600 à 500 MPa), mais l'évolution de la déformation résiduelle de ces deux alliages est très différente. Le Beta III ST présente une déformation plastique d'environ 0,7% dès le premier cycle qui évolue de manière importante dès les premiers cycles pour se stabiliser autour de 0,9% au bout d'une dizaine de cycles. Le Ti2448 tréfilé présente une faible déformation résiduelle à 1000 cycles qui a évolué en une trentaine de cycles jusqu'à se stabiliser légèrement au-dessus de 0,1%. On observe cependant une légère augmentation jusqu'à 0,23% durant les derniers cycles.

Les alliages NiTi, Ti2448 ST et Ti2334 ST forment un troisième groupe d'alliages avec une contrainte maximale assez faible qui diminue avec l'augmentation du nombre de cycles. Les alliages Ti2448 ST et Ti2334 ST montrent une diminution globale respectivement de 400 à 280 MPa et de 470 à 390 MPa. Ces deux alliages montrent un comportement assez similaire avec une déformation résiduelle initialement assez faible qui augmente continûment jusqu'à des

valeurs très importantes de 1,2% et 1% respectivement. La contrainte maximale de l'alliage Ti2334 ST diminue moins et moins vite que celle du Ti2448 ST probablement grâce à sa meilleure superélasticité, déjà constatée aux chapitres III et IV. Ces deux alliages ne présentent par contre pas de stabilisation de la déformation résiduelle au bout de 1000 cycles, peut être qu'un plus grand nombre de cycles est nécessaire pour observer cette stabilisation. Dans le cas du NiTi, la diminution est assez faible de 440 à 350 MPa et la déformation résiduelle est très faible.

On note globalement moins d'adoucissement dans les alliages  $\beta$  métastable écrouis et une accumulation de déformation résiduelle importante dans les alliages ST probablement due à l'accumulation de dislocations et à la stabilisation de la martensite. Les alliages tréfilés ayant dès le début de l'essai une microstructure très déformée, la contribution des défauts générés par la sollicitation cyclique est donc probablement faible par rapport à celle des défauts déjà en place. De plus, ces alliages présentent une plus grande élasticité et a priori moins de transformation martensitique, qui se stabilise très vite. Il semble donc que dans les alliages écrouis, les défauts initialement présents dans la matière gênent la création de nouveaux défauts dus à la sollicitation cyclique et/ou l'avancée des interfaces austénite-martensite, conduisant à une limite d'élasticité plus importante et a un comportement plus stable en sollicitation cyclique. Dans les alliages Ti2448 ST et Ti2334 ST, on note une accumulation importante de déformation résiduelle au cours des cycles, probablement due à la martensite stabilisée par les défauts induits par sa formation pendant la sollicitation cyclique.

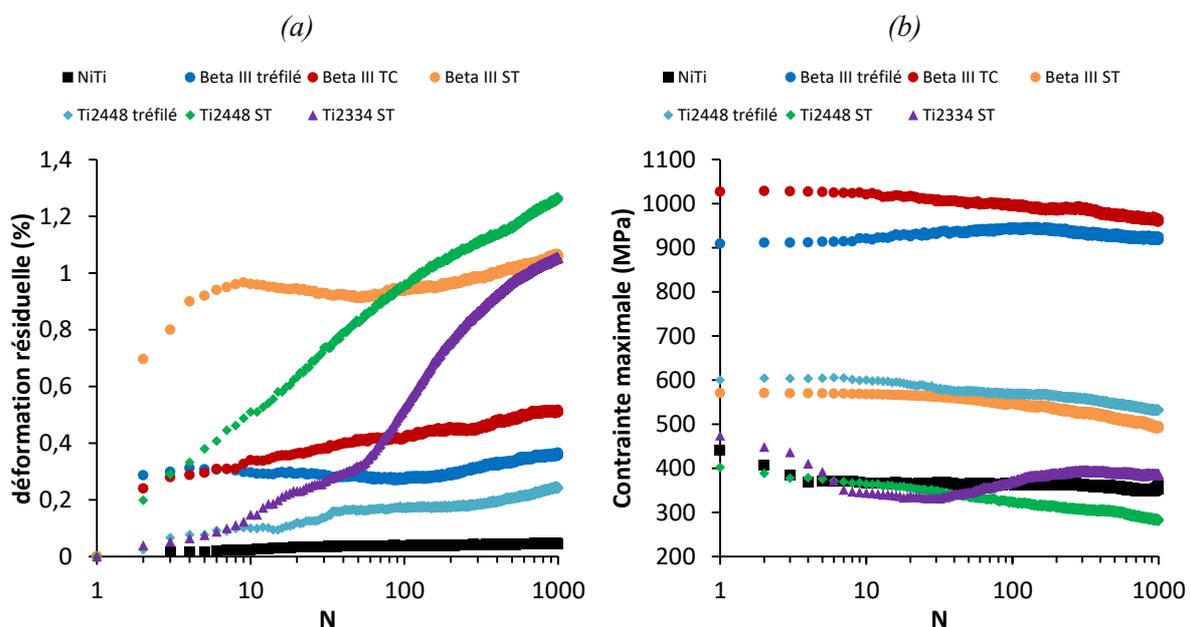


Figure 3 : Evolution de la déformation résiduelle (a) et de la contrainte maximale (b) en fonction des cycles.

### 3. Essais de fatigue

#### i. Principe

Les essais de fatigue oligocyclique ont été effectués sur des fils d'alliages découpés en éprouvette avec une partie utile. Comme précisé précédemment, l'alliage Ti2334 ST n'a pas été obtenu sous forme de fil et n'a donc pas été testé en fatigue oligocyclique.

Les éprouvettes étant très fines, la contrainte minimale à chaque fin de cycle a été gardée légèrement positive (10 MPa) afin d'éviter le flambage qui aurait mené à l'échec de l'essai. Pour le type d'essai choisi, la déformation maximale est imposée, mais la déformation minimale (résiduelle) augmente au cours des cycles, ce qui entraîne une diminution de l'amplitude de sollicitation avec l'augmentation de la déformation résiduelle.

Les déformations maximales imposées sont de 0,5% ; 1% ; 1,5% ; 2% ; 2,5% et 3%. Tous les essais sont effectués à une fréquence de 0,5 Hz et à une température fixe de 37 °C. Cette température a été choisie car elle permet de s'affranchir des variations de température ambiante qui ont un fort impact sur le comportement des alliages superélastiques testés. De plus, elle correspond à la température du corps humain. Chaque essai est répété 2 à 3 fois afin de s'assurer de sa répétabilité qui peut fortement varier selon l'état de surface de l'éprouvette (rayures ou défauts pré-existants). La durée de vie (N) de chaque alliage en fonction de la déformation imposée est le principal résultat de ces essais qui permet de tracer une courbe de déformation maximale en fonction de la durée de vie. Pour affiner un peu plus l'exploitation des résultats, l'évolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale ont aussi été relevées. Certains cycles de contrainte-déformation seront aussi tracés pour quelques valeurs de N. Dans cette étude, on considère que  $N=10^5$  cycles est un « run out » en fatigue oligocyclique, c'est à dire que la durée de vie du matériau dépasse le domaine oligocyclique à cette valeur de déformation cyclique imposée.

#### ii. Courbe déformation maximale - durée de vie

Les résultats de fatigue oligocyclique contrôlée en déformation avec des sollicitations cycliques entre une déformation maximale et une décharge de la contrainte sont présentés Figure 4.

Les alliages peuvent être répartis en différents groupes selon leur comportement. Par exemple, les alliages Beta III tréfilé (et TC dans une moindre mesure) ainsi que l'alliage NiTi ont un comportement similaire à haute déformation maximale appliqué (>2%) avec des durées de vie très proches. Le comportement du NiTi est cependant particulier par rapport aux autres alliages car il ne fait pas partie de la même famille d'alliages. Le NiTi semble avoir une durée de vie relativement constante de 1,5% à 3% de déformation imposée. Il est assez surprenant de

remarquer une baisse significative de la durée de vie pour une déformation imposée plus faible à 1%. Ce phénomène peut être attribué à l'apparition de la phase R dont c'est justement le domaine d'existence d'après l'étude au synchrotron du chapitre IV. A 0,5% de déformation imposée, l'alliage ne subit vraisemblablement pas de transformation martensitique et se déforme pendant  $10^5$  cycles sans rupture. On constate donc que l'apparition de la transformation martensitique fait brusquement chuter la tenue en fatigue du NiTi, avec un effet plus marqué pour la transformation B2-R que B2-B19'.

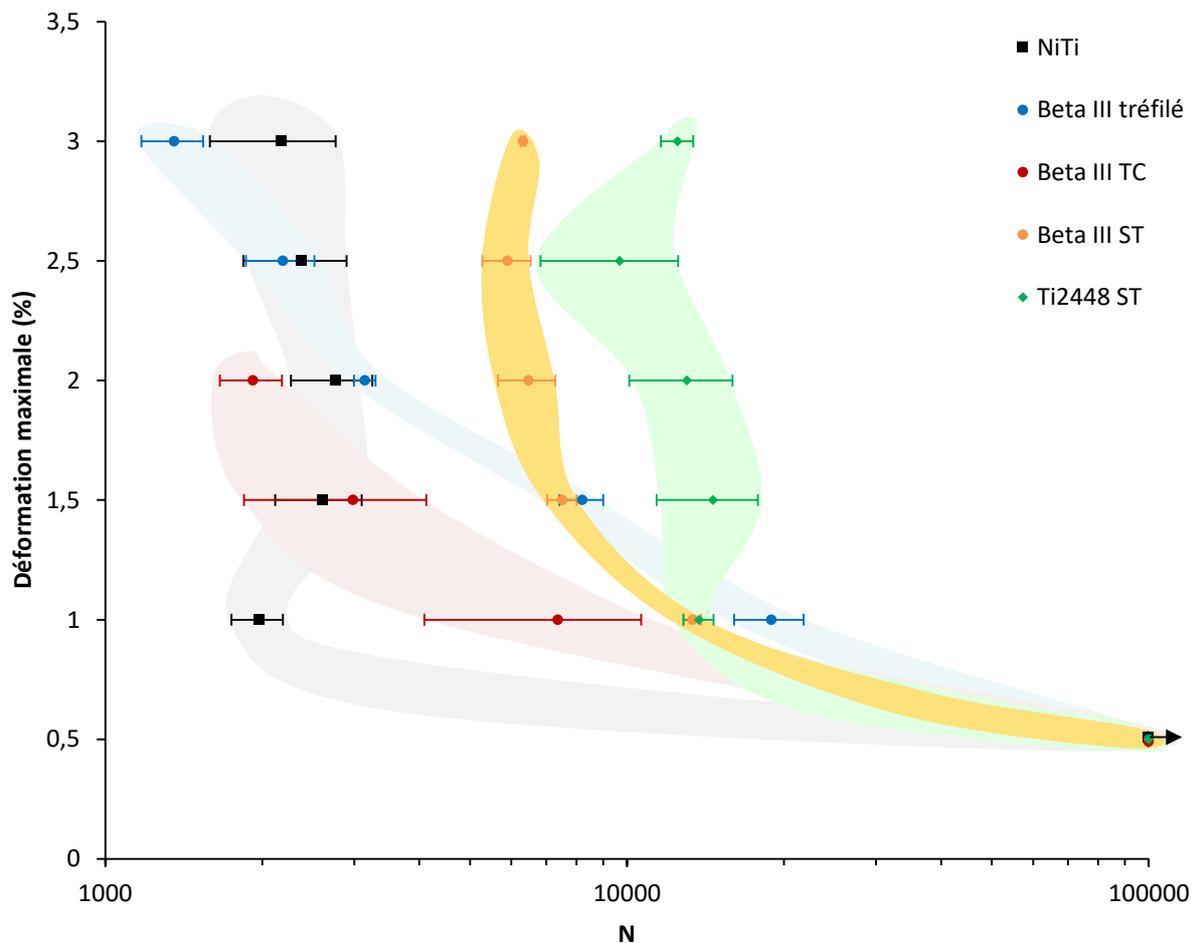


Figure 4 : Nombre de cycles avant rupture pour une déformation maximale imposée en fatigue oligocyclique pour les différents alliages de l'étude, les zones colorées sont tracées afin de guider l'œil.

Les alliages Beta III tréfilé et TC se comportent différemment à plus faible déformation imposée : le Beta III tréfilé présente une évolution continue de la tenue en fatigue avec de bonnes valeurs de durée de vie en dessous de 1,5% de déformation maximale, alors que le Beta III TC présente une durée de vie à 1% bien supérieure à celle des autres alliages mais rompt dès les premiers cycles au-dessus de 2%. Ces deux alliages subissent  $10^5$  cycles sans rupture à 0,5% comme le NiTi, mais présentent une durée vie à 1% de déformation imposée supérieure d'au moins un ordre de grandeur. Du fait de leur limite d'élasticité élevée, les alliages Beta III tréfilé et TC se déforment principalement de manière élastique à faible déformation, ce qui entraîne

une moindre accumulation de défauts (comportement plus conventionnel avec faible accumulation de déformation plastique due à la sollicitation cyclique).

Les alliages Beta III ST et Ti2448 ST présentent un comportement assez proche avec une excellente résistance à la fatigue notamment à haute déformation appliquée (>1,5%). Dans ces alliages ST, la durée de vie est assez peu sensible à la déformation appliquée pour des fortes déformations car la déformation est accommodée par la déformation plastique dès les premiers cycles. Et comme pour les autres alliages, aucune rupture n'est à déplorer à très faible déformation (0,5%). Ces alliages présentent donc des propriétés en fatigue très intéressantes et laissent présager d'une bonne tenue à la fatigue en utilisation endodontique.

### iii. Evolution de la réponse mécanique des alliages

Comme précédemment, il est possible de suivre l'évolution de la réponse mécanique des alliages, non seulement en fonction du nombre de cycles mais aussi en fonction de la déformation maximale appliquée. Ici, la sollicitation est bien plus rapide que pour les essais de stabilité cyclique puisque les essais sont conduits à 0,5 Hz (au lieu d'environ 0,015 Hz). Les hystérésis et plateaux de transformation sont donc moins marqués, mais il est possible de suivre l'évolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale appliquée au cours des cycles pour chaque déformation maximale imposée.

La Figure 5 présente l'évolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale des alliages Beta III tréfilé, TC et ST au cours des cycles pour chaque niveau de déformation maximale. Les alliages Beta III tréfilé et TC montrent un comportement proche au niveau de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale, avec une déformation résiduelle relativement faible qui évolue peu après la déformation plastique du premier cycle. Rappelons que le Beta III TC rompt dès le second cycle à 2,5% et 3% de déformation, d'où l'absence des courbes correspondantes. Ces deux alliages montrent des contraintes élevées qui restent assez stables ( $\approx 1000$  MPa à 2% de déformation).

Le Beta III ST accumule beaucoup plus de déformation plastique dès le premier cycle mais celle-ci augmente peu par la suite. Le Beta III ST présente une contrainte maximale quasiment identique de 1,5% à 3% aux environs de 600 MPa qui correspond à la valeur du domaine de déformation plastique observé sur la courbe de traction conventionnelle. Dans les alliages Beta III tréfilé et ST, on remarque une augmentation rapide de la déformation résiduelle et une diminution de la contrainte dans les derniers cycles avant rupture. Cet adoucissement et la rupture ductile en fatigue permettent d'anticiper la rupture en fatigue dans ces alliages.

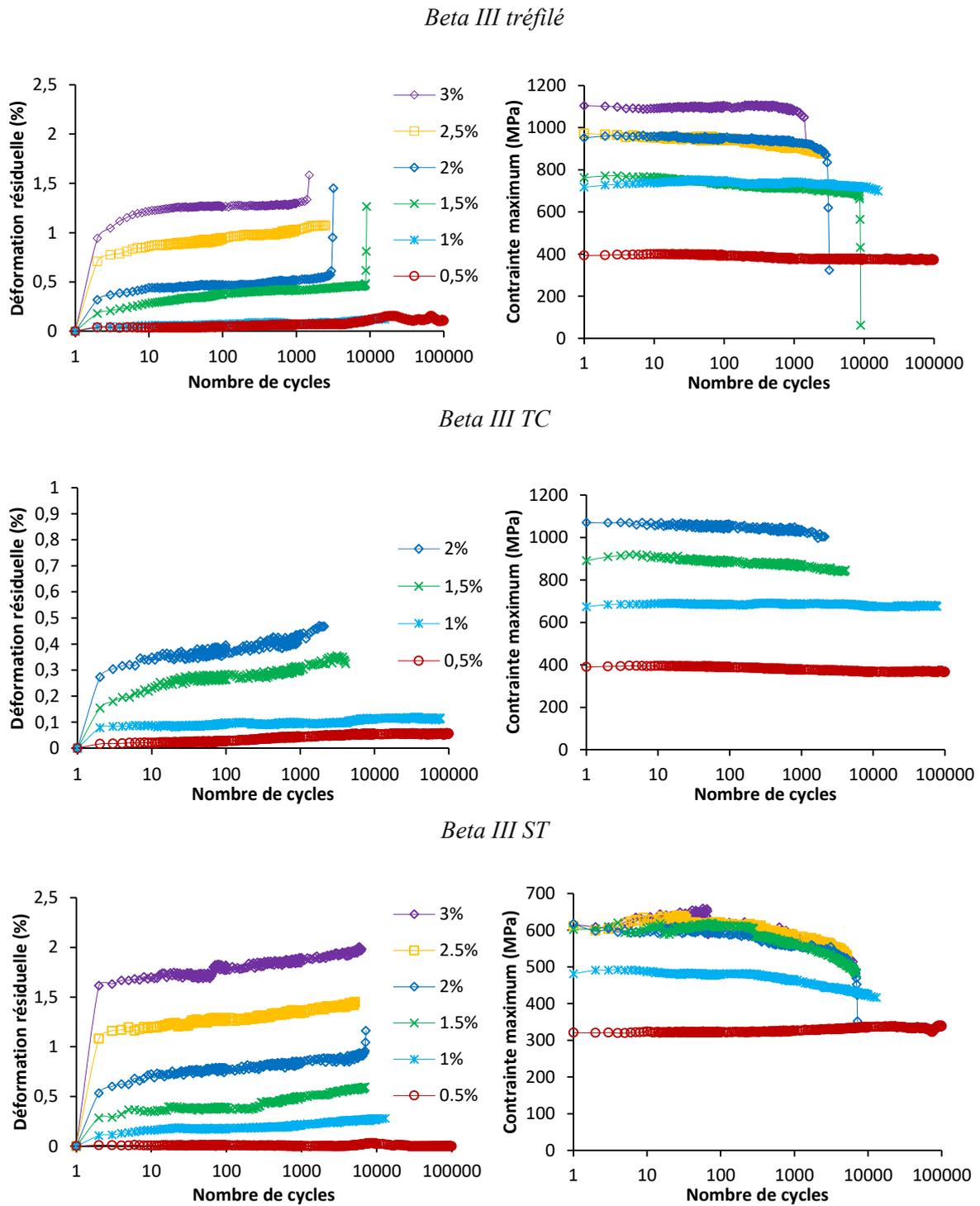


Figure 5 : Evolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale des alliages Beta III tréfilé (haut), TC (milieu) et ST (bas) au cours des cycles pour chaque niveau de déformation maximale.

Les résultats obtenus pour l'alliage Ti2448 ST sont présentés Figure 6. Cet alliage semble présenter un comportement particulier, en effet la contrainte maximale, fonction de la déformation maximale imposée, chute de manière très importante au cours des cycles. Cet adoucissement est observé pour toutes les déformations maximales excepté à 0,5% où le

comportement est très stable. La déformation résiduelle relevée sur cet alliage évolue beaucoup et de manière également particulière. En dessous de 3% de déformation, la centaine de premiers cycles présente une accumulation très lente de la déformation, quasiment stable, puis la déformation résiduelle augmente de manière importante au cours des cycles sans stabilisation et avec une augmentation rapide de la vitesse d'accumulation de la déformation résiduelle avant rupture très visible sur les courbes à 2% et 2,5%.

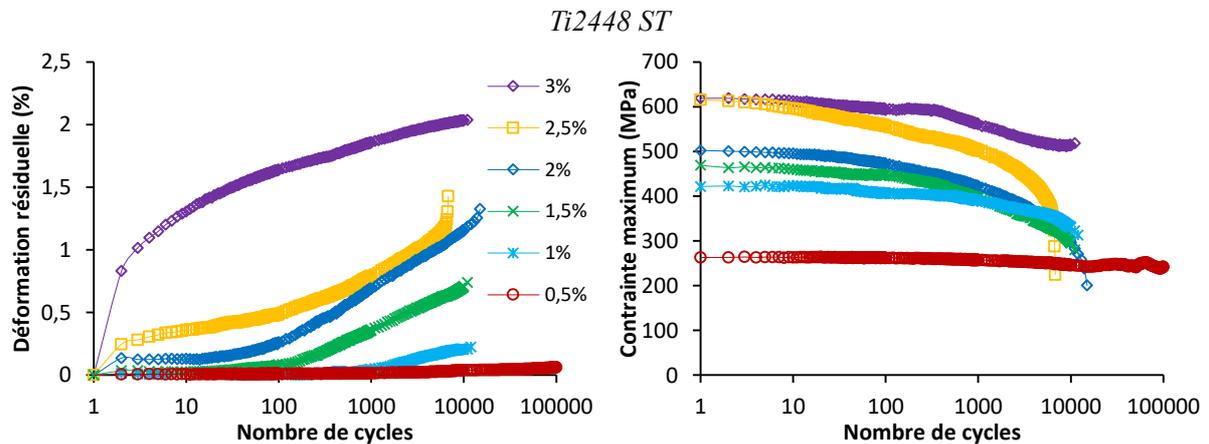


Figure 6 : Evolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale de l'alliage Ti2448 ST au cours des cycles pour chaque niveau de déformation maximale.

Le NiTi, dont les résultats sont visibles Figure 7, présente un comportement en deux étapes. Une première accumulation croissante de la déformation résiduelle, surtout visible aux grandes déformations imposées, suivie d'une stabilisation. La contrainte maximale est assez peu sensible à la déformation maximale et se situe au niveau du plateau de transformation autour de 550-650 MPa, sauf à 0,5% de déformation où l'alliage est sollicité dans son domaine élastique. La déformation résiduelle et la contrainte maximale ne présentent pas de variation particulière avant rupture, montrant que cet alliage ne présente pas de trace évidente d'adoucissement, ce qui rend sa rupture en fatigue difficile à prévoir.

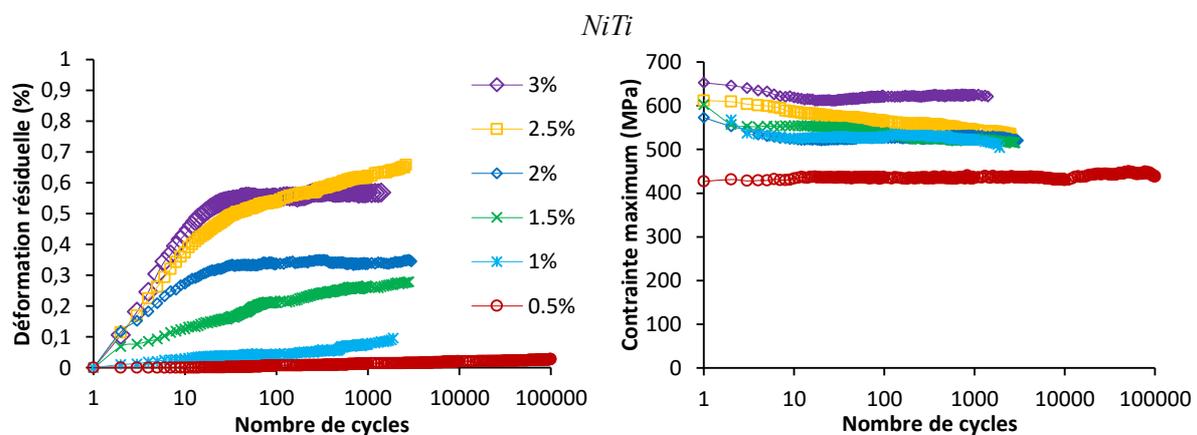


Figure 7 : Evolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale de l'alliage NiTi au cours des cycles pour chaque niveau de déformation maximale.

Dans certains alliages, la contrainte maximale est sensiblement identique à différentes déformations imposées. Cela est dû, dans le cas du NiTi, au niveau du plateau de transformation qui présente une contrainte constante sur une grande plage de déformation. C'est aussi le cas du Beta III ST pour lequel la déformation plastique a lieu à contrainte constante. De même, les valeurs relevées dans le cas du Ti2448 ST au niveau du plateau de transformation sont proches (entre 1 et 2% de déformation).

L'évolution de la réponse mécanique des matériaux au cours des cycles a aussi été observée. Trois exemples représentatifs sont donnés sur la Figure 8 pour les alliages NiTi, Ti2448 ST et Beta III tréfilé testés à 3% de déformation. Comme lors des essais de stabilité cyclique, la superélasticité se dégrade au cours des cycles. Le NiTi se stabilise cependant au bout de 100 cycles mais rompt peu après 1000 cycles sans grande évolution de la réponse mécanique. Le Ti2448 ST ne se stabilise pas et son comportement évolue au cours des cycles jusqu'à plus de dix mille cycles. Son module d'élasticité apparent change continûment, probablement car l'alliage contient de plus en plus de martensite. Le Beta III tréfilé montre un comportement pseudoélastique avec peu d'hystérésis mais une rupture de pente qui semble indiquer l'existence d'une transformation martensitique. Pendant les derniers cycles, le comportement qui était stable jusqu'alors montre un adoucissement important avant rupture.

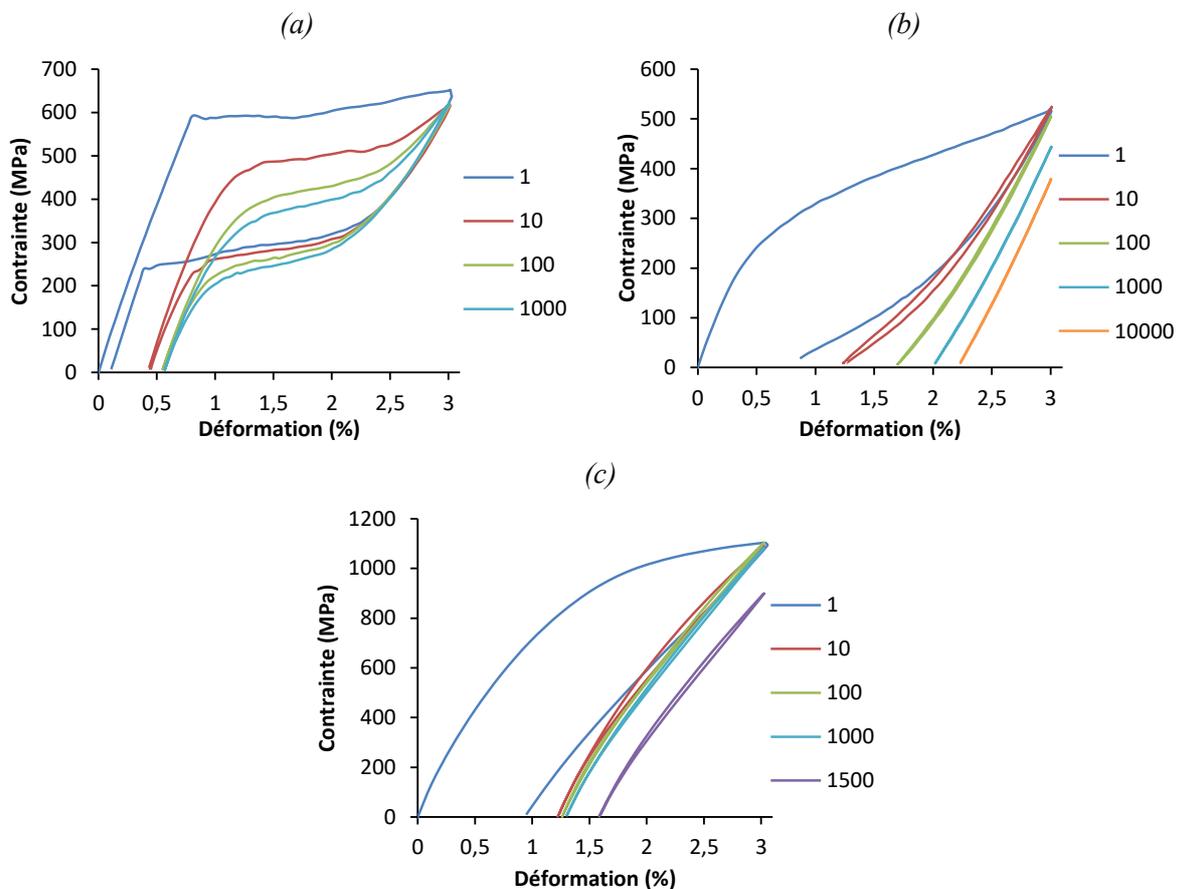


Figure 8 : Evolution de la réponse mécanique au cours des cycles pour le NiTi (a), le Ti2448ST (b) et le Beta III tréfilé (c) à 3% de déformation maximale.

## 4. Discussion

Les essais de stabilité cyclique ont été effectués à basse vitesse de sollicitation afin d'étudier la transformation martensitique et son effet sur le comportement mécanique des alliages, alors que les essais de fatigue, plus rapides, permettent d'évaluer la durée de vie des alliages soumis à des sollicitations cycliques à haute déformation. Globalement, les résultats des deux essais donnent la même tendance, mais les essais de stabilité cyclique permettent de mieux suivre l'évolution de la transformation lors des premiers cycles quand elle évolue le plus. Dans les deux cas, il apparaît que la superélasticité se dégrade significativement au cours des cycles. Cette dégradation est particulièrement visible dans les alliages  $\beta$  métastable présentant un plateau de superélasticité comme le Ti2448 ST et le Ti2334 ST ; elle apparaît dans une moindre mesure dans le cas du NiTi dont le comportement évolue d'abord de manière importante avant de se stabiliser. Les alliages de Beta III, bien que présentant une transformation martensitique comme on l'a vu dans les chapitres III et IV, présentent un comportement plus conventionnel avec une stabilisation rapide de leur réponse mécanique au cours des cycles car la plus grande contribution à leur déformation recouvrable est l'élasticité pure.

Concernant les essais de fatigue, les alliages peuvent être séparés en plusieurs catégories selon leur comportement :

- Les alliages Beta III tréfilé et TC montrent un comportement assez conventionnel avec une durée de vie faible à haute déformation appliquée (le Beta III TC rompt dès le premier cycle à 2,5% et 3 %) et qui s'améliore quand la déformation appliquée diminue.

- Le NiTi montre un comportement particulier avec une durée de vie quasiment constante et relativement faible dès lors que la déformation imposée entraîne la transformation martensitique, c'est à dire au delà de 1% de déformation imposée. On peut d'ailleurs remarquer que la durée de vie à 1% de déformation est plus faible que celles mesurées à plus haute déformation. Compte tenu des observations *in situ* sous rayonnement synchrotron du chapitre IV, il semble qu'à ce niveau de déformation l'alliage subisse la transformation vers la phase R et que cette phase nuise particulièrement à la tenue en fatigue. Une hypothèse serait que cette phase génère plus de dislocations que la phase B19', ce qui accélérerait l'endommagement de l'alliage. Mais malheureusement, aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature pour conforter ou non cette hypothèse.

- Les alliages Beta III ST et Ti2448 ST montrent une durée de vie à haute déformation bien meilleure que celle des alliages NiTi et Beta III tréfilé et TC. Cette durée de vie évolue peu avec la déformation imposée dans la gamme de 1% à 3% de déformation, comme c'est le cas pour le NiTi. Ce phénomène semble donc lié au fait que la transformation martensitique est le mécanisme de déformation dominant dans cette gamme de sollicitation. De plus, compte tenu des caractéristiques de l'essai, ces alliages subissent une déformation plastique relativement importante dès le premier cycle, ce qui au bout de quelques cycles entraîne une amplitude de déformation assez semblable entre 1,5% et 3% de déformation quelle que soit la déformation

---

maximale imposée au départ.

Les alliages présentant une contribution importante de la transformation martensitique à la déformation recouvrable montrent également une augmentation de la déformation résiduelle au cours des cycles, connue dans la littérature sous le nom de « ratchetting deformation » (*Kang 2009, Maletta 2014*). Ce phénomène, habituellement observé dans certains alliages conventionnels ne présentant pas de transformation de phase, est dû à l'accumulation de déformation inélastique résiduelle. Dans le cas du Nitinol, cette accumulation de la déformation a été bien étudiée et est attribuée à une plasticité induite par la transformation martensitique répétée (*Abdel-Karim 2005, Kang 2008, 2012, 2015, Maletta 2014*). Cette plasticité induite par la transformation peut apparaître à basse contrainte, en dessous de la limite d'élasticité : les dislocations apparaissent alors que la contrainte générale est inférieure à la contrainte critique de glissement, car les interfaces de transformation créent des zones contraintes facilitant leur génération. Au cours du cyclage mécanique, ces dislocations vont ensuite à leur tour favoriser l'apparition de la transformation, ce qui se traduit comme nous l'avons observé, par une diminution de la contrainte du plateau de transformation et de l'aire de l'hystérésis associée (*Eggeler 2004, Kang 2009, Simon 2010, Robertson 2012*). Rapporté dans le NiTi, ce phénomène est aussi observé ici sur les alliages  $\beta$  métastable. Quelques récentes études sur la stabilité cyclique des alliages de titane  $\beta$  métastable attribuent également l'accumulation de la déformation résiduelle à la déformation plastique induite par la transformation martensitique (*Coakley 2016, Sheremetyev 2016*). De plus, dans le NiTi, la transformation martensitique initialement localisée finit par être homogène à grand nombre de cycles (*Miyazaki 1986, Xie 2016*).

L'étude du comportement en fatigue des alliages de titane  $\beta$  métastable est plus récente que celle portant sur le Nitinol et a surtout été menée sur des alliages TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) par l'équipe du professeur Niinomi (*Akahori 2004, 2006, Niinomi 2007a, 2007b*). Les propriétés ont été étudiées en fatigue à grand nombre de cycles en tension-tension avec un rapport de contraintes  $R=0,1$  et une fréquence de 10 Hz à température ambiante. Dans ces conditions, les alliages TNTZ montrent des caractéristiques de tenue en fatigue comparables à celles des alliages commerciaux aéronautiques Ti-6Al-4V ELI et Ti-6Al-7Nb. Cependant, ces essais ont été pilotés en contrainte et sont donc très différents de ceux effectués dans cette thèse. Quelques études existent aussi en flexion rotative (*Long 1999, Guillem-Martí 2015*) et concluent que les alliages de titane  $\beta$  métastable présentent des propriétés en fatigue comparables à celles du Nitinol.

Une différence très importante de comportement entre le NiTi et les alliages  $\beta$  métastable concerne la rupture en fatigue. Pour le NiTi, nous avons vu qu'une fois la réponse cyclique stabilisée, aucune variation significative n'apparaît avant la rupture, ce qui a aussi été observé par Moumni et al. (2005) et Kang et al. (2012). Cette rupture brutale n'est pas observée dans la plupart des alliages ductiles qui présentent une dernière évolution évidente du comportement mécanique avant la rupture. C'est le cas des alliages  $\beta$  métastable de l'étude qui montrent un adoucissement important de la réponse mécanique avant rupture. Ce comportement est un avantage certain par rapport au NiTi pour la réalisation de limes endodontiques car

l'accumulation de déformation résiduelle permet d'anticiper la rupture en fatigue et ainsi éviter une rupture de l'instrument dans le canal.

Le Ti2334 ST est l'alliage dont l'évolution de comportement est la plus importante en stabilité cyclique. L'accumulation continue de déformation résiduelle semble montrer que sa réponse mécanique n'est pas encore stabilisée après 1000 cycles avec une transformation martensitique toujours active (rupture de pente des courbes et hystérésis). N'ayant malheureusement pas pu être testé en fatigue, il reste un alliage très intéressant compte tenu des résultats de stabilité cyclique et constitue une perspective prometteuse à ce travail.

Les résultats obtenus en fatigue sur les alliages Beta III ST et Ti2448 ST sont aussi très intéressants, surtout à haute déformation imposée. En effet, ces alliages présentent des durées de vie en fatigue oligocyclique environ 5 fois supérieures à celle du NiTi au-delà de 1% de déformation imposée. Ils semblent donc être des candidats prometteurs pour la réalisation de dispositifs travaillant à forte déformation. Ces résultats montrent que les alliages  $\beta$  métastable sont capables de subir des déformations accidentelles importantes tout en conservant leurs propriétés, ce qui ne sera pas le cas du NiTi qui cassera. Ce point sera intéressant à approfondir dans le futur en testant la tenue en fatigue à des déformations imposées encore plus importantes.

Enfin, les alliages  $\beta$  métastable testés n'ont pas été optimisés par des traitements thermiques et il existe encore de nombreuses possibilités pour les améliorer. En effet, selon Eggeler (2004) plusieurs points permettent d'améliorer la résistance des alliages à la rupture en fatigue : augmenter la résistance de l'austénite, le nombre de précipités cohérents et le point de fusion et/ou diminuer le changement de volume dû à la transformation, le rapport de la déformation totale sur la déformation du plateau de transformation et la fragilité des frontières intergranulaires (Eggeler 2004). Ceci a déjà en partie été confirmé par Niinomi (2007a) qui a amélioré la tenue en fatigue d'alliages  $\beta$  métastable en créant des précipités cohérents de phase  $\omega$  par des traitements de vieillissement après mise en solution solide.

### III. Essais sur prototypes de lime endodontique

#### 1. Introduction

Les limes en NiTi permettent d'exploiter la superélasticité afin d'obtenir une flexibilité plus grande qu'avec une lime en acier inoxydable ce qui facilite la préparation canalaire. Cependant, des problèmes de séparation (fracture) des limes endodontiques en NiTi peuvent résulter de fatigue en flexion-rotation ou de blocages de la pointe alors que le corps de la lime continue de tourner (Peters 2004, Parashos 2006, Kim 2010). Plusieurs études portent sur l'amélioration de la durée de vie en flexion-rotation des limes en NiTi, notamment par des traitements thermomécaniques (Shen 2011b, 2013, Braga 2014, Pereira 2013, 2015). Les brevets U.S. No. 5380200 et U.S. No. 9314316 décrivent des instruments composés de NiTi associé ou non à de

l'acier inoxydable ou un autre alliage de titane qui peuvent subir des traitements thermiques et de surface. Une autre étude a notamment porté sur la possibilité d'améliorer les propriétés de tenue en flexion-rotation des limes endodontiques en NiTi et conclut qu'il est possible d'améliorer la tenue en flexion-rotation d'un facteur 5 par un traitement thermique de 30 minutes à 430°C (Zinelis 2007).

Cette étude a pour but de prouver l'aptitude d'alliages de titane  $\beta$  métastable à être utilisés pour remplacer ou compléter l'utilisation du NiTi dans la fabrication de limes endodontiques manuelles ou montées sur contre angle. Pour cela, des prototypes ont été réalisés avec chaque alliage de l'étude. Ces prototypes ont été usinés avec une machine dédiée à la fabrication de prototypes en NiTi utilisée par Micro-Méga dans la production des produits existants. Ils ont été usinés dans le NiTi et dans les alliages Ti2448 (tréfilé et ST) et Beta III (tréfilé, ST et TC). L'alliage Ti2334, bien que très prometteur, n'a pas pu être évalué pour la fabrication de prototypes car du fil de cet alliage n'a pas été obtenu au cours de ce travail.

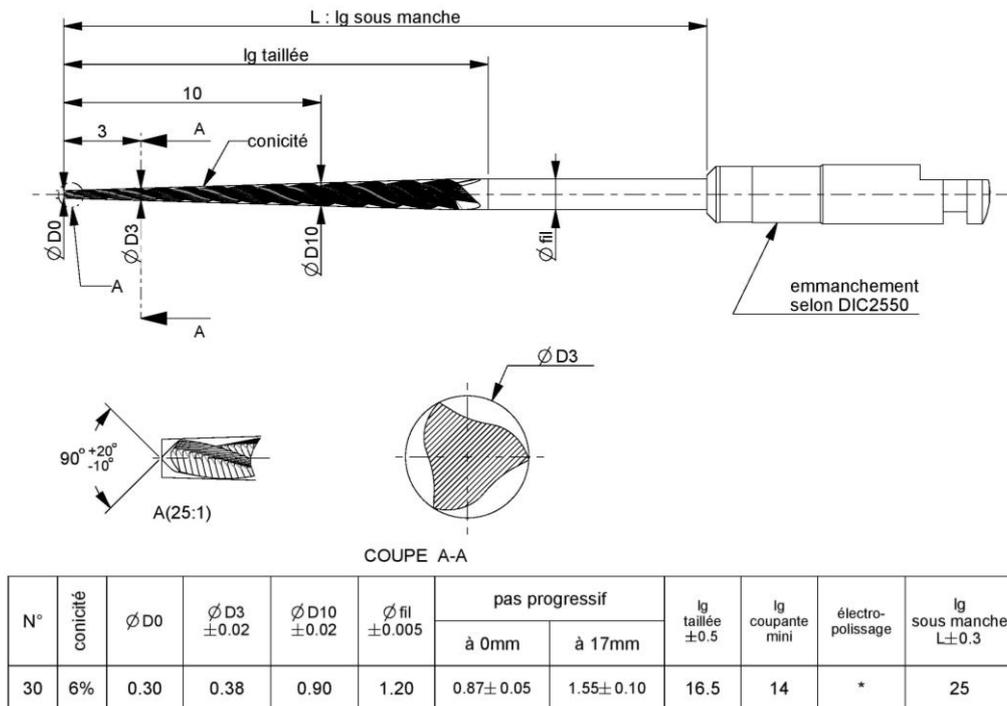


Figure 9 : Plan du prototype de lime endodontique optimisé pour l'usage.

Les alliages étudiés montrant un comportement mécanique différent de celui du NiTi actuellement usiné au sein de l'entreprise, il s'agit ici dans un premier temps d'évaluer leur capacité à être usinés sur un profil simple représenté Figure 9. Le design du prototype (conicité de 6%, section constante), choisi en accord avec Micro-Méga, est un design retenu pour sa facilité de fabrication. Ce profil simple permet ensuite de comparer les propriétés des prototypes sur des tests dédiés à l'application endodontique (torsion, flexion et durée de vie en rotation). Cependant, ce profil ne permettra pas de suivre un canal courbé car il correspond plus à une lime endodontique travaillant aux 2/3 de la longueur de travail, c'est à dire adapté pour préparer

la partie rectiligne du canal.

Les prototypes réalisés au cours de l'étude ont été caractérisés avec les techniques et les équipements utilisés dans le cadre du contrôle qualité de la production actuellement commercialisée à Micro-Méga.

## 2. Obtention des fils

Les fils de Beta III ont été obtenus auprès de Fort Wayne Metals, ceux de Ti2448 ont dû être élaborés au laboratoire et avec l'aide de la société AMF. Afin d'être utilisés dans la machine de fabrication de prototypes les fils doivent être droits, de diamètre 1,20 mm et de longueur assez importante (1 à 2 m minimum).

Un protocole de tréfilage a été mis au point pour la mise en forme de l'alliage Ti2448. Il comporte de nombreuses passes de laminage en section carrée, puis ronde, suivies de passes de tréfilage jusqu'au diamètre 1,20 mm. Un traitement thermique de relaxation sous air est effectué entre chaque passe de laminage ou de tréfilage. Le fil ainsi obtenu est redressé par un dernier traitement thermique sous charge. Ce protocole permet d'obtenir un fil droit de diamètre 1,20 mm à partir d'un lingot de Ti2448 préalablement traité en solution solide suivi d'une trempe.

Ce protocole a également été appliqué à l'alliage Ti2334 mais n'a pas permis d'obtenir un fil. Il est possible que la température utilisée dans le protocole actuel ne soit pas adaptée dans le cas de cet alliage. La mise en forme de cet alliage nécessitera de nouvelles investigations.

Les alliages ont été testés tels que tréfilés et recuits. L'état tel que tréfilé est intéressant car c'est une solution économique ne nécessitant pas de traitement thermique et qui permet d'avoir une résistance mécanique plus importante mais avec une ductilité moyenne. Pour l'état recuit, un traitement thermique de mise en solution solide suivi d'une trempe est réalisé après l'usinage des prototypes. Ce traitement permet de retenir une phase austénitique métastable et ainsi obtenir une meilleure ductilité mais avec une contrainte maximum inférieure à celle de l'état tréfilé. Un autre traitement thermique, réalisable avec l'équipement actuel de Micro-Méga, a également été testé sur le Beta III (état TC). Ce traitement consiste en un recuit à une température de 800°C pendant 30 secondes avec refroidissement à l'air. Les résultats des chapitres précédents montrent une faible variation des propriétés mécaniques par rapport à l'état tréfilé pour ce traitement. Des essais de nitruration ont également été effectués sur les prototypes de Beta III, mais les paramètres de nitruration n'étaient pas adaptés et les prototypes ont montré une trop grande fragilité. Ces résultats ne seront pas développés ici.

### 3. Essais de torsion et de flexion sur prototypes

#### i. Essais de torsion

L'essai de torsion permet d'appréhender le comportement du prototype si la lime est bloquée dans un canal. Il permet de relever pour chaque prototype le couple de torsion maximum et le nombre de tours qu'il peut subir avant rupture dans le canal. Dans cette étude, on utilise le terme couple pour désigner le moment du couple, exprimé en g.cm.

Cet essai est schématisé Figure 10 : les 3 premiers millimètres de la pointe et la partie non usinée du prototype (talon) sont encastrés respectivement entre un mandrin en laiton et dans un mandrin en acier trempé. La pointe est ensuite entraînée à une vitesse de rotation de 2 tours par minute dans le sens de travail de l'instrument jusqu'à rupture en torsion.

Les essais sont effectués sur une dizaine de prototypes pour chaque alliage, mais pour plus de lisibilité, une seule courbe correspondant à chaque type de prototype a été tracée Figure 11. Les valeurs moyennes du couple de torsion et de l'angle à la rupture ainsi que les extrema et l'écart type sont reportés Tableau 1 et représentées Figure 12.

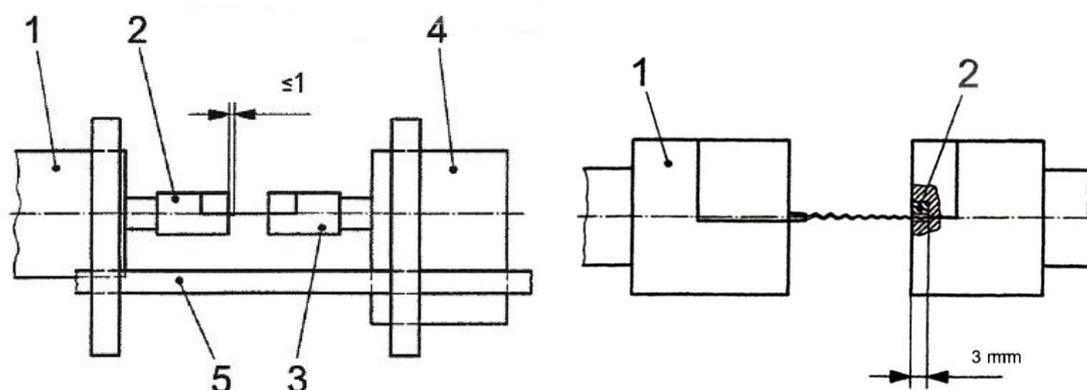


Figure 10 : Dispositif de test en torsion (à gauche) avec (1) moteur réversible (2) mandrin en acier, (3) mandrin en laiton (4) dispositif de mesure de couple et (5) roulement à billes linéaire ; détails du positionnement de la lime (à droite) avec (1) mandrin en acier et (2) mandrin en laiton.

Les alliages  $\beta$  métastable montrent un couple maximal en torsion légèrement inférieur à celui délivré par le prototype en NiTi (170 g.cm). Les valeurs moyennes de ce couple maximal en torsion sont toutes très proches de 120 g.cm dans le cas du Beta III quel que soit le traitement thermique et sont de 115 et 90 g.cm pour l'alliage Ti2448 tréfilé et ST respectivement.

Les alliages Beta III ST et Ti2448 ST, tout comme le NiTi, montrent des angles de rotation avant rupture supérieurs à 300°. Les alliages Ti2448 tréfilé et Beta III tréfilé ou TC montrent une rupture aux environs de 200°.

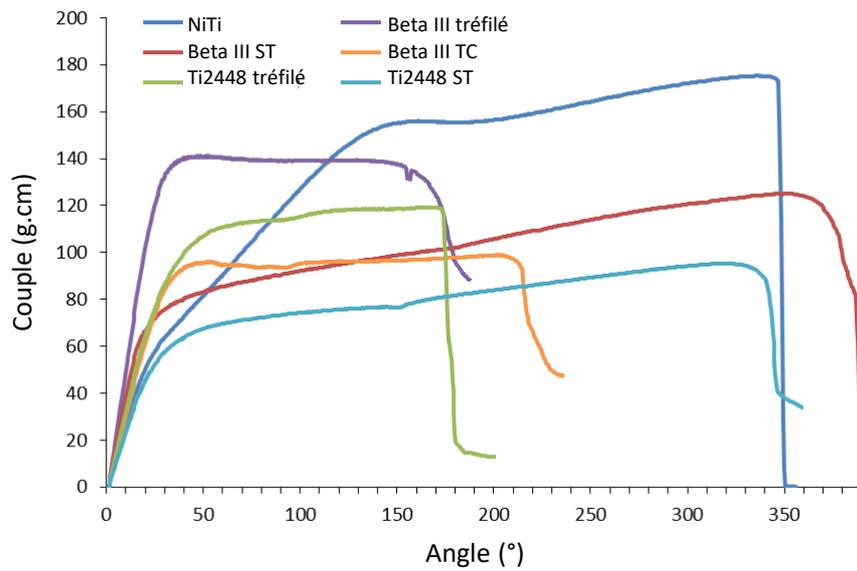


Figure 11 : Résultats des essais de torsion sur prototypes.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes du couple de torsion et de l'angle à la rupture.

	<b>NiTi</b>		<b>Beta III tréfilé</b>		<b>Beta III ST</b>	
	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)
<b>Moyenne</b>	171	351	125	184	125	373
<b>Minimum</b>	156	307	115	153	103	320
<b>Maximum</b>	184	398	141	231	142	419
<b>Ecart type</b>	11	26	10	29	12	33

	<b>Beta III TC</b>		<b>Ti2448 tréfilé</b>		<b>Ti2448 ST</b>	
	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)	Couple max. (g.cm)	Angle de rupture(°)
<b>Moyenne</b>	99	215	115	153	91	315
<b>Minimum</b>	94	154	92	123	82	259
<b>Maximum</b>	103	273	134	171	101	360
<b>Ecart type</b>	3	41	13	17	6	32

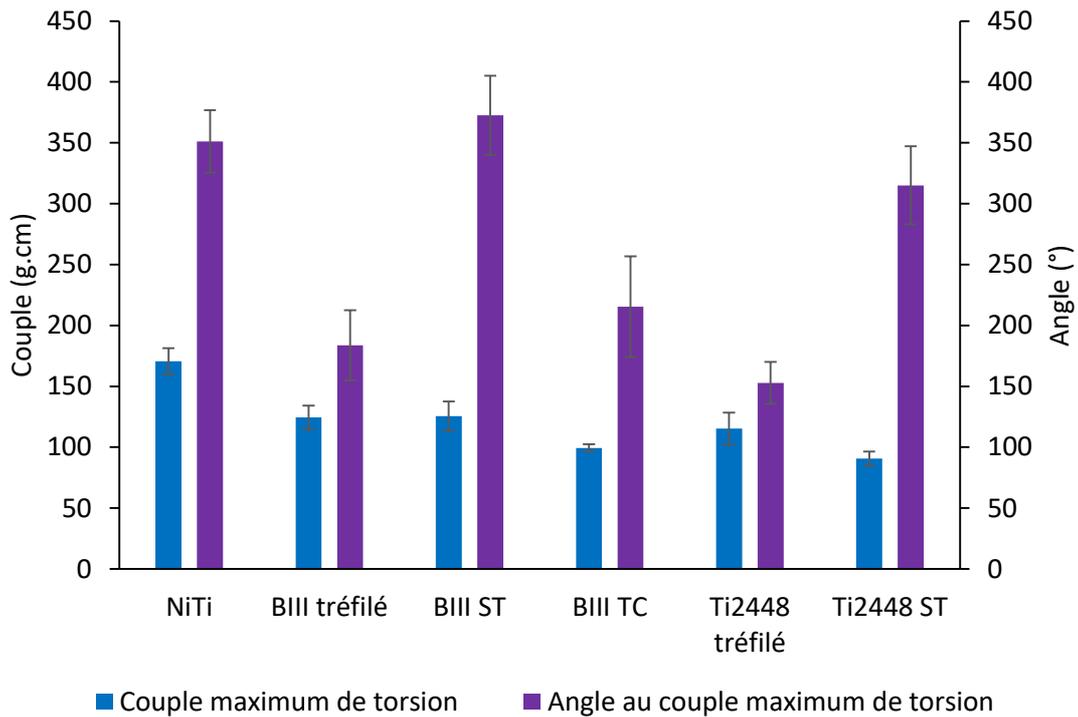


Figure 12 : Représentation des couples et angles maximaux de torsion.

## ii. Essais de flexion

L'essai de flexion permet d'évaluer la capacité de la lime à suivre un canal courbé et la mesure du retour en forme de la lime permet d'évaluer la déformation résiduelle après une déformation de 45°.

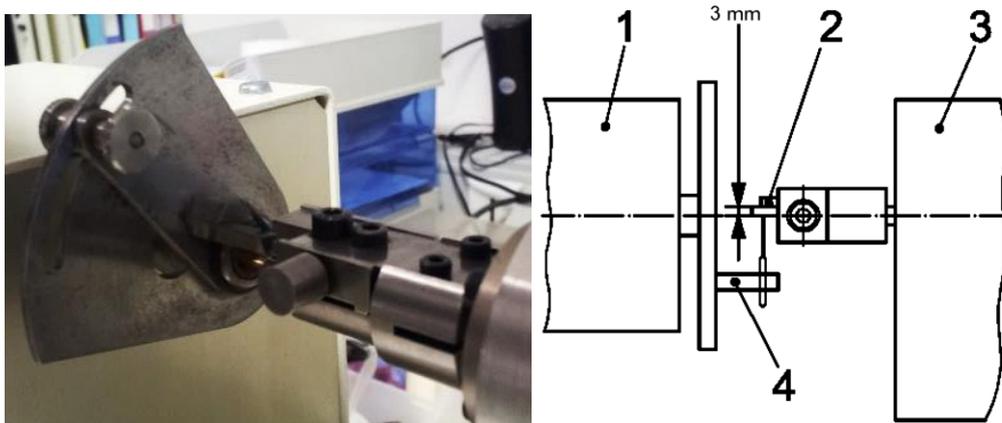


Figure 13 : Essai de flexion sur prototype de lime endodontique, photographie de l'appareil (à gauche) et schéma (à droite) : (1) moteur réversible, (2) mandrin de serrage de la pointe, (3) dispositif de mesure de couple, (4) bras relié au moteur.

L'essai est mené selon la norme ISO 3630-1 : les 3 derniers millimètres de la pointe sont encastrés entre des plaques de laiton et un bras articulé, se déplaçant autour de son axe à une vitesse de 2 tours par minute, applique une force ascendante sur la partie non usinée du prototype (voir Figure 13) ; l'essai consiste alors en une flexion à 45° suivie d'un retour du bras à sa position initiale.

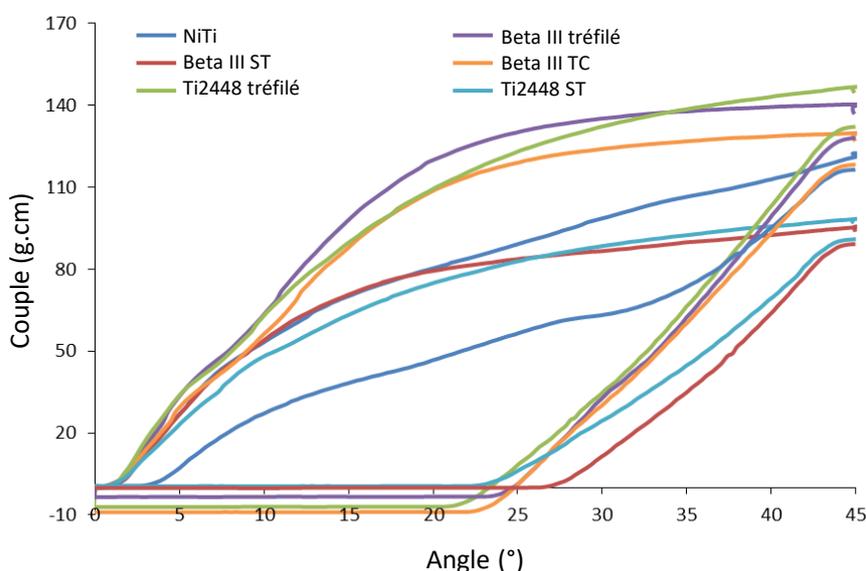


Figure 14 : Résultats des essais de flexion sur prototypes.

La Figure 14 montre une courbe représentative du comportement de chaque prototype usiné dans les alliages de l'étude. Comme précédemment, les essais sont menés sur une dizaine de prototypes pour chaque alliage ce qui permet de calculer les valeurs moyennes et écarts types du couple maximal délivré par les prototypes en flexion. Ces différentes valeurs sont reportées dans le Tableau 2 et représentées sur l'histogramme Figure 15.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes du couple de flexion à 45°.

Couple maximal (g.cm)	NiTi	Beta III tréfilé	Beta III ST	Beta III TC	Ti2448 tréfilé	Ti2448 ST
<i>Moyenne</i>	119	146	94	127	141	96
<i>Minimum</i>	104	136	87	113	111	87
<i>Maximum</i>	131	164	109	138	200	107
<i>Ecart type</i>	10	9	7	8	30	6

Le NiTi présente un couple d'environ 120 g.cm alors que les alliages  $\beta$  métastable permettent d'obtenir un couple légèrement supérieur quand ils sont tréfilés (ou traitement court) et légèrement inférieur quand ils subissent un traitement thermique de mise en solution et trempe (respectivement autour de 140 et 95 g.cm). La seconde étape de l'essai est une décharge

jusqu'à angle nul, cela permet de déterminer la déformation résiduelle de la lime après la déformation à 45°. Comme on peut le voir Figure 14, le NiTi présente une faible déformation résiduelle de moins de 5° tandis que les alliages  $\beta$  métastable présentent une déformation résiduelle comprise entre 20° et 30°.

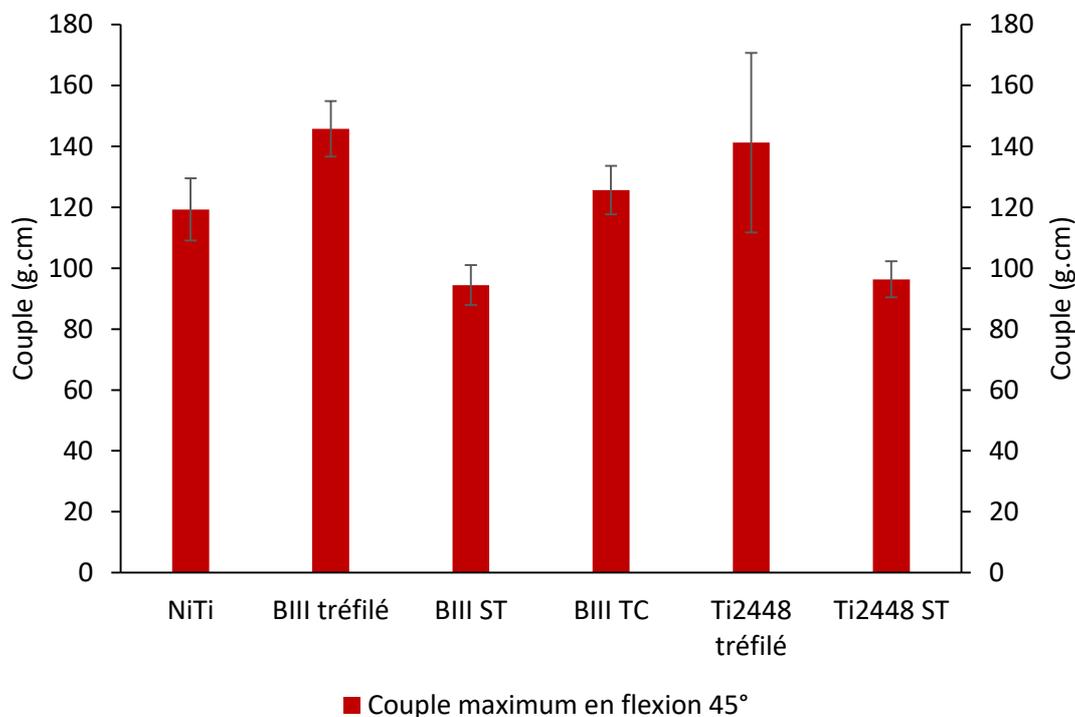


Figure 15 : Représentation du couple maximal délivré en flexion à 45°.

## 4. Sollicitation dynamique

### i. Durée de vie en rotation

Lors de la rotation de l'instrument dans le canal, la lime est sujette à des cycles de fatigue pouvant mener à la rupture. Afin d'effectuer des essais correspondant à ce que subit la lime en utilisation, on pratique un essai de flexion rotative qui modélise le comportement d'une lime entraînée en rotation dans un canal courbé de 30°. Pour cela, la lame est enchâssée afin de pouvoir être insérée dans un contre angle (outil relié au micromoteur d'endodontie pour entraîner les limes en rotation). Le prototype est alors placé dans un dispositif constitué d'un axe de rayon 6 mm autour duquel la lime est « enroulée » et qui impose un angle de 30° entre le corps de la lime et les 3 derniers millimètres de la pointe, mimant la courbure apicale d'un canal dentaire comme montré Figure 16. L'instrument est ensuite mis en rotation à 400 tours/minute et la durée de l'essai jusqu'à rupture est chronométrée.

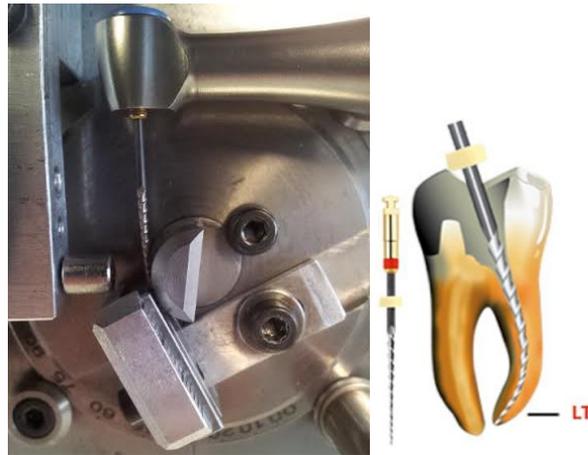


Figure 16 : Essai de rotation en flexion sur prototypes.

Habituellement, cet essai est réalisé en routine à un angle de 45°. Ici, un angle de 30° a été choisi car la durée de vie des limes de NiTi est très limitée à 45°, rendant la mesure du temps difficile. Cette limitation est probablement due au design de la lime qui n'est pas optimisé pour ce type de contraintes. La rupture se produit en général au niveau du contact bloc/lame/plot et se manifeste par un claquement sonore. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3 et représentés sur la Figure 8.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des durées de vie des prototypes en flexion rotative à 400 tours / min avec un angle de 30° appliqué à la pointe.

<i>Nombre de rotations à 30° 400Tr/min</i>	<i>NiTi</i>	<i>Beta III tréfilé</i>	<i>Beta III ST</i>	<i>Beta III TC</i>	<i>Ti2448 tréfilé</i>	<i>Ti2448 ST</i>
<i>Moyenne</i>	330	1330	1429	220	3096	898
<i>Minimum</i>	206	1045	657	67	1788	615
<i>Maximum</i>	435	1649	3483	371	3979	1142
<i>Ecart type</i>	76	197	779	117	667	171

Le NiTi présente une relativement faible durée de vie, avec une rupture apparaissant après 330 tours. A 400 tours par minute le prototype en NiTi casse donc en moins d'une minute d'utilisation.

Les alliages  $\beta$  métastable présentent une durée de vie bien supérieure à celle du NiTi (le Beta III TC mis à part). Plus particulièrement, les alliages Beta III tréfilé et ST et Ti2448 ST présentent des durées de vie 3 à 4 fois supérieures à celles du NiTi. L'alliage Ti2448 tréfilé présente même une durée de vie 10 fois supérieure à celle du NiTi.

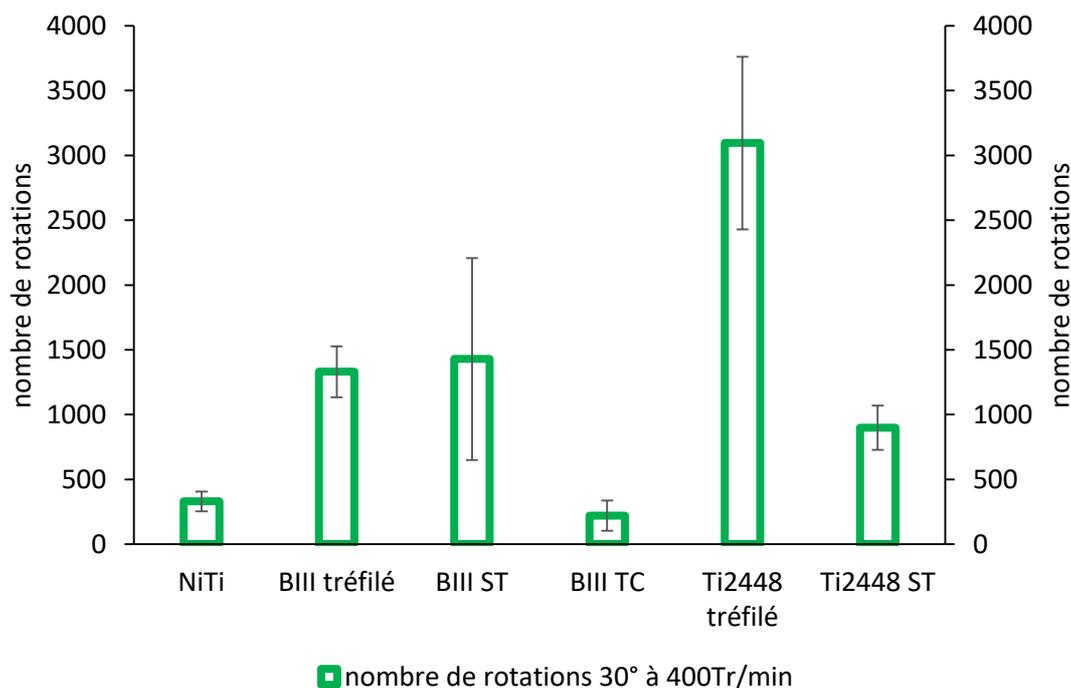


Figure 17 : Représentation de la durée de vie en rotation flexion à 30° et 400 tours/min des prototypes usinés dans les alliages de l'étude.

On retrouve bien ici la tendance observée en fatigue oligocyclique : les alliages  $\beta$  métastable ST ont une durée de vie bien supérieure à celle du NiTi, ce qui en fait des alliages très intéressants dans les applications qui impliquent une sollicitation cyclique comme les limes endodontiques.

## ii. Avancée dans un canal dentaire artificiel

Afin d'évaluer le comportement des prototypes dans un canal courbé, des tests sur canal dentaire artificiel ont été développés. Le prototype est monté sur un contre angle à rotation continue relié à un moteur dont le réglage est de 450 rpm avec un rapport de 4:1 (ce qui résulte en une vitesse de rotation de la lime mesurée au tachymètre pendant les essais d'environ 420 rpm). Un bloc polymère transparent prétaillé (Figure 18) simule un canal dentaire courbé et permet de suivre la progression de la lime pendant l'essai. Il est tenu dans un mors équipé d'un capteur de force et de moment.

L'essai consiste à mettre la lime à tester en rotation. Le bloc polymère est alors approché par étapes successives de 1 mm d'avancée et de 0,5 mm de recul, le tout à une vitesse de 0,5 mm/s, jusqu'à avoir atteint l'apex ou jusqu'au blocage ou à la casse de la lime. L'étape de retrait de la lime est nécessaire afin d'éliminer les copeaux de coupe et d'éviter le blocage de la lime. Cet essai est un modèle simplifié du mouvement du praticien.



*Figure 18 : Bloc polymère transparent avec canal dentaire artificiel, utilisé par les dentistes pour les apprentissages de techniques endodontiques.*

Il est à noter que le praticien peut ajouter des étapes de retrait complet de la lime et d'irrigation afin de mieux nettoyer le canal et ainsi faciliter la mise en forme. Mais le test actuel est volontairement effectué dans des conditions sévères d'utilisation. Le montage utilisé est présenté Figure 19.

La séquence de préparation du canal, inspirée des conditions réelles d'utilisation, consiste en :

- un premier passage manuel de lime K (lime de cathétérisme manuel très fine en acier inoxydable) qui permet de perméabiliser le canal et d'évaluer l'anatomie canalaire et la longueur de travail (la longueur de travail mesurée sur les blocs est de 18 mm),
- une lime G2 (lime de cathétérisme en rotation continue), montée sur contre angle, est utilisée avec le programme de test afin de faire une première préparation du canal,
- la lime K est passée manuellement notamment pour retirer les copeaux, dans la pratique elle permet de vérifier la perméabilité du canal et de confirmer la longueur de travail,
- le canal est élargi avec la lime Hero 642 (lime de préparation canalaire en rotation continue) montée sur contre angle,
- passage manuel de lime K,
- test du prototype monté sur contre angle utilisé avec le programme de test.

L'avantage de la technique développée pendant cette étude est de pouvoir comparer les limes ou les prototypes selon une procédure proche de celle utilisée dans les applications cliniques tout en éliminant les variations dues à l'opérateur. Chaque lime est alors utilisée dans des conditions identiques et les capteurs permettent de mesurer les forces d'insertion et de retrait ainsi que le couple nécessaire à la coupe tout au long de l'opération. Contrairement à l'essai de durée de vie en rotation flexion, qui mesurait principalement l'impact d'une flexion sur les 3 derniers millimètres de la pointe de la lime, cet essai permet d'étudier le comportement de la lime en dynamique et sa réponse lors de sa progression dans un canal courbé. La mesure est effectuée au cours du temps alors que différents diamètres et sections de la lime traversent la partie courbée du canal.

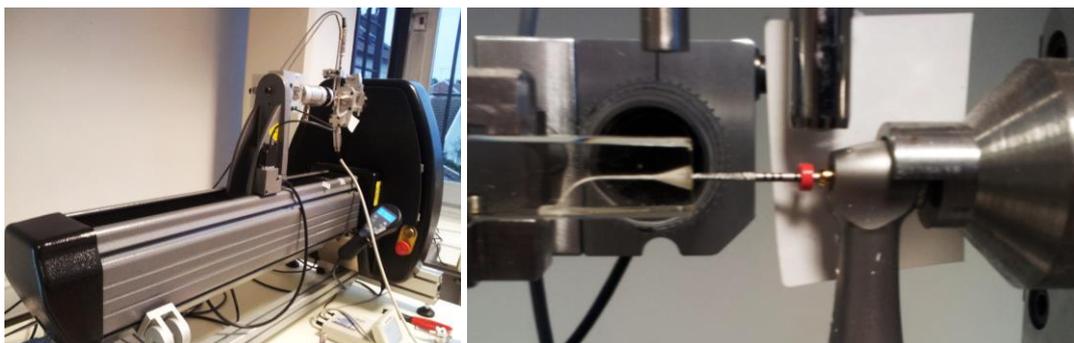


Figure 19 : Montage du test d'efficacité de coupe et d'avancée dans un canal dentaire artificiel.

Sur la Figure 20 sont détaillés les résultats des essais effectués sur un prototype de Beta III tréfilé, un prototype de NiTi et les limes commercialisées G file, Hero 642 et One Shape. Les forces et couples sont mesurés pendant le passage de chaque lime. Le couple représente l'effort fourni pendant la préparation du bloc ; la force en compression (négative) représente l'effort nécessaire pour avancer la lime en pénétrant dans le canal et la force en tension (positive) représente l'effort nécessaire au recul de la lime.

Les valeurs de couple et de force relevées pendant le passage de la G file sont très faibles. La lime suit donc le canal en éliminant peu de matière et la force semble uniquement en compression ce qui signifie qu'il n'y a pas de « vissage » de la lime dans le bloc polymère.

La lime Hero 642 montre des valeurs de couple et de force plus importantes. Cette lime a bien suivi le canal et a effectué une préparation efficace en élargissant le canal de manière homogène. Le couple maximal est assez faible et la force maximale nécessaire à la coupe est d'environ – 15 N. Les faibles valeurs de force positives montrent que la lime s'est un peu vissée dans le canal, mais le mouvement de retrait permet de dégager la lime sans effet néfaste. Ces limes ont été utilisées pour une première préparation du canal avant de tester les prototypes.

Le prototype de Beta III tréfilé a suivi le canal jusqu'au coude, mais il n'a cependant pas pu suivre la courbure. Après avoir suivi une partie de la courbure, il a foré en dehors du canal (ce qui correspond à une perforation radiculaire). Le couple est plus élevé que dans le cas du Hero 642 et reste élevé pendant les phases de recul de la lime. La valeur maximale de couple coïncide avec l'arrivée de la pointe dans la courbure du canal. La force positive mesurée (inférieure à 10 N) montre aussi que la lime se visse dans le canal qu'elle finit par quitter comme montré sur la Figure 20.

Le prototype fabriqué dans le fil de NiTi utilisé pour la production a quitté le canal plus rapidement que le Beta III pour forer en dehors du canal, dans l'alignement de la partie rectiligne du canal. L'échelle de force est différente de celle utilisée dans le cas des autres limes car les forces nécessaires à la taille (compression) et les forces de vissage (positives) sont très importantes (respectivement d'environ – 15 N et 60 N). Le prototype de NiTi fini par être bloqué dans le canal et l'essai est arrêté quand le capteur de force est mis en sécurité à 60 N. La lime n'a pas pu être retirée du canal. Le couple délivré par le prototype en NiTi est faible comparé aux autres limes étudiées.

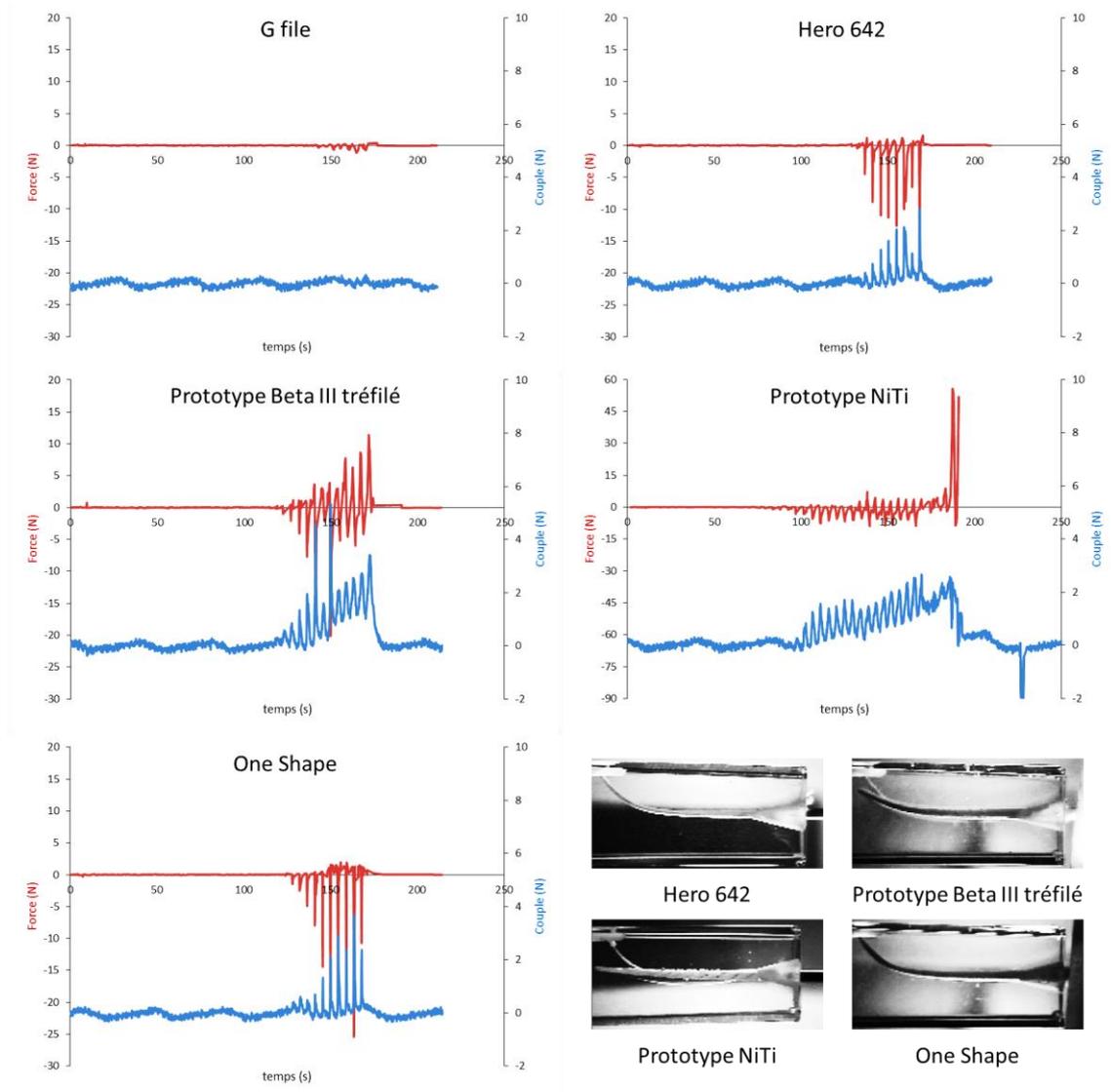


Figure 20 : Profils force-couple mesurés pendant un passage de lime et photographie du canal après passage de la lime. Le couple représente l'effort dû à la coupe, la force en compression représente l'effort nécessaire à avancer la lime en taillant dans le canal et la force en tension représente l'effort nécessaire au recul de la lime.

Les essais effectués sur prototypes ont mené à une perforation du canal et au blocage du prototype de NiTi. Afin de valider le protocole expérimental, une lime One Shape actuellement commercialisée a également été testée. Celle-ci suit parfaitement le canal jusqu'à l'apex sans dévier de la morphologie initiale. Le couple et la force nécessaires à la taille sont légèrement supérieurs aux valeurs mesurées dans le cas du Hero 642. Une force inférieure à 5 N est observée et indique un léger vissage de la lime.

Les limes déjà commercialisées G2, Hero 642 et One Shape sont aptes à préparer un canal sans bloquer et sans dévier du canal. Cependant les prototypes testés ne permettent pas de suivre la courbure du canal qu'ils soient usinés dans un alliage  $\beta$  métastable ou l'alliage de NiTi utilisé dans la fabrication des limes One Shape et Hero 642. Il en découle que le design des prototypes

semble plus adapté à la préparation des 2/3 de la longueur de travail, sans partie courbée. Il serait intéressant pour la suite de changer de design pour pouvoir effectuer des tests significatifs sur des prototypes dans les alliages de l'étude. Pour cela, le design du Hero 642 est envisagé pour des études complémentaires.

## 5. Discussion

La Figure 21 synthétise les différents résultats obtenus par les essais de torsion, de flexion et de durée de vie en flexion-rotation sur les prototypes en NiTi, Beta III et Ti2448. Ces essais permettent d'établir une palette de propriétés que l'on peut obtenir pour les alliages  $\beta$  métastable en fonction de leur composition et des traitements thermomécaniques appliqués.

Les valeurs maximales de couple de torsion obtenues pour les prototypes fabriqués dans les alliages  $\beta$  métastable de l'étude sont comparables mais légèrement inférieures à celle du NiTi. D'autre part, l'angle au couple maximal de torsion est comparable pour le NiTi et les alliages  $\beta$  métastable Beta III et Ti2448 ST de l'étude mais pas pour les autres alliages qui montrent des valeurs légèrement inférieures. La Norme ISO 3630 préconise un angle de torsion minimum de  $360^\circ$  avant rupture. On voit donc ici que le prototype taillé dans l'alliage de NiTi n'atteint pas cette valeur, alors que cet alliage est utilisé dans la fabrication de limes commercialisées et conformes aux normes (One Shape, Hero 642...). On peut conclure que le design des prototypes n'est pas optimisé pour la tenue en torsion mais permet néanmoins de comparer les différents alliages.

La résistance en torsion doit rester importante afin que la lime soit capable de tailler sans qu'elle ne se dévrille dans les canaux fins ou calcifiés. De plus, une lime résistante en torsion aura une meilleure efficacité de coupe. Il est aussi important que la lime puisse se déformer avant de casser afin que le praticien puisse remarquer visuellement son altération ou sa déformation et en changer avant rupture dans la dent (*Shen 2013, Pereira 2013, 2015*). Quand la pointe est bloquée, la lime se déforme élastiquement puis plastiquement avant la rupture. Il est bon de rappeler que la limite élastique du NiTi est haute et que la rupture apparaît quasi instantanément dès que cette limite est franchie (*Di Fiore 2007*). Ici, il serait prudent de programmer le moteur afin de délivrer un couple toujours inférieur à 100 g.cm et éviter ainsi la rupture en torsion des prototypes (Fiche technique des instruments canaux endodontiques 60300540-801 Ind A Micro-Méga). Un moteur capable de détecter le blocage de la pointe et d'inverser le sens de rotation afin de désengager l'instrument lorsque ce niveau de couple maximal est atteint est d'ailleurs déjà préconisé dans une large partie de l'instrumentation NiTi.

Les valeurs de couple relevées pendant l'essai de flexion à  $45^\circ$  entourent celle du prototype en NiTi. En effet, les couples maximaux délivrés par les alliages Ti2448 tréfilé, Beta III tréfilé et TC sont légèrement supérieurs à celui du NiTi et ceux des alliages  $\beta$  métastable ST sont un peu inférieurs. De plus, le prototype en NiTi montre un retour en forme après flexion bien

supérieur à ce qui est observé dans les prototypes en alliage  $\beta$  métastable. De nombreuses études montrent qu'une plus grande flexibilité de la lime permet de suivre le canal dentaire et minimise les risques de perforation radiculaire (*Pereira 2013, 2015*). Pour cela, il sera donc intéressant de privilégier l'utilisation d'alliages ayant un faible couple de flexion comme les alliages  $\beta$  métastable ST.

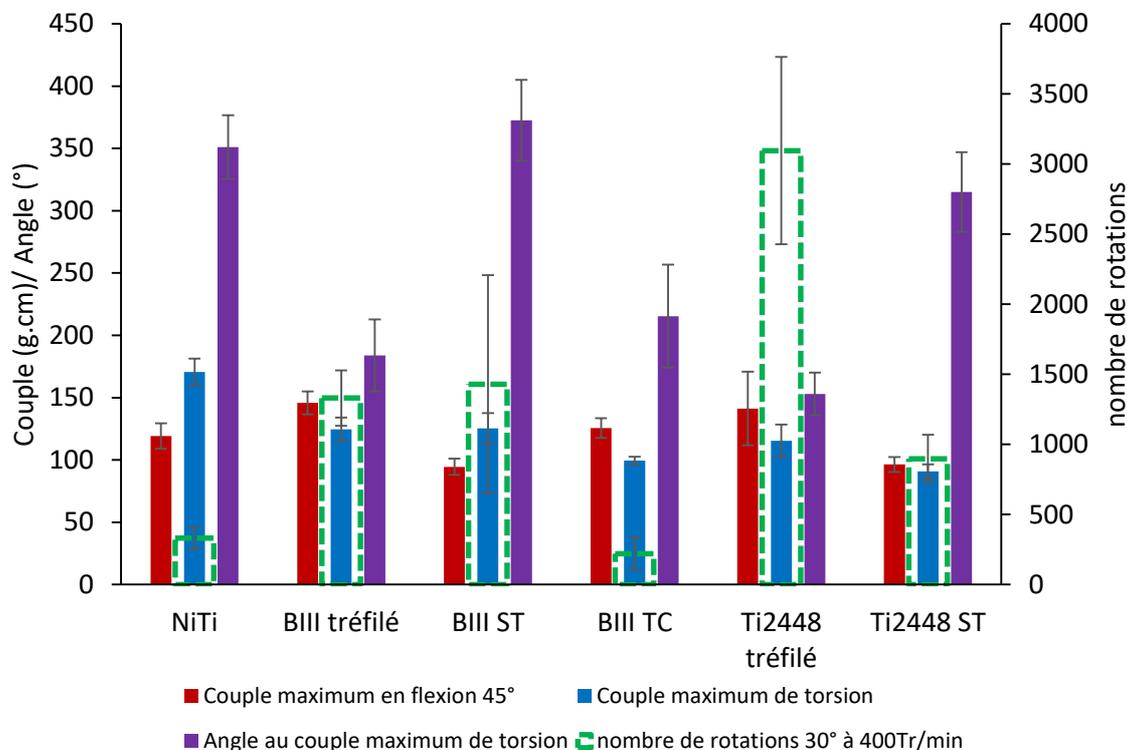


Figure 21 : Synthèse des propriétés mécaniques des prototypes de limes endodontiques.

Les caractéristiques de superélasticité du NiTi sont indéniables mais pour l'application visée, la superélasticité obtenue avec les prototypes en alliage de titane  $\beta$  métastable peut être suffisante. D'un autre côté, les prototypes usinés dans les alliages  $\beta$  métastable montrent une durée de vie en flexion-rotation bien plus importante que celle du prototype en NiTi. La tenue en flexion-rotation des instruments en NiTi est en effet un point assez critique et de nombreuses recherches visent à l'améliorer par des traitements thermiques ou des designs différents (*Zinelis 2007, Johnson 2008, Carvalho 2015*). A design équivalent, l'utilisation d'alliage  $\beta$  métastable pourrait donc permettre d'obtenir des limes à durée de vie en utilisation bien plus importante et permettre au praticien de détecter leur déformation avant rupture.

L'essai d'avancée dans un canal dentaire artificiel a été développé au cours de cette étude afin de comparer le comportement des limes en modélisant les conditions d'utilisation réelles. Il est difficile de discuter les résultats de cet essai qui semble booléen : si la lime est apte à préparer le canal l'essai est validé, si elle se bloque, casse ou ne suit pas le canal l'essai a échoué. On peut cependant dégager des objectifs et des éléments de comparaison, en observant les limes qui passent ce test avec succès. La force nécessaire au recul de la lime doit rester faible et la lime doit donc être pensée pour ne pas visser. De même, la valeur du couple nécessaire à

la mise en forme canalaire doit être faible, mais ces deux paramètres semblent surtout liés au design de la lime. Il convient de plus d'être prudent dans l'utilisation de ce modèle, en effet si le plexiglass présente l'avantage d'être transparent ce qui facilite l'apprentissage et permet des démonstrations visuellement impressionnantes, ce matériau est différent des tissus qui sont rencontrés en bouche, notamment des tissus calcifiés très durs.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, les alliages de l'étude ont été testés afin de déterminer leur comportement face à une sollicitation cyclique comme peut l'être la déformation supportée par une lime endodontique lors de la mise en forme canalaire.

Plusieurs points ont été dégagés :

- Les alliages Beta III tréfilé, ST et TC montrent un comportement assez conventionnel avec peu d'effet superélastique et leur réponse mécanique est stable après la déformation plastique initiale.
- Les alliages de titane  $\beta$  métastable Ti2448 ST et Ti2334 ST montrent un comportement superélastique avec un plateau de transformation et une hystérésis initialement très importante puis qui s'atténue au cours des cycles. La déformation résiduelle augmente alors que l'hystérésis diminue, montrant que de plus en plus de martensite se stabilise et que la transformation martensitique crée un champ de contrainte qui permet la formation de dislocations en dessous de la contrainte critique de glissement. La réponse superélastique du NiTi montre elle aussi une diminution de l'aire de l'hystérésis et de la contrainte de transformation avant de se stabiliser.
- L'alliage Ti2448 tréfilé montre une réponse mécanique stable tout en gardant un comportement superélastique, ce qui est prometteur. Sa tenue en fatigue doit encore être étudiée.
- Les alliages Beta III tréfilé et TC montrent un comportement en fatigue en trois étapes : une première accumulation de la déformation résiduelle, sa stabilisation et un adoucissement qui prévient de l'imminence de la rupture.
- La durée de vie du NiTi est faible et quasiment constante le long du plateau de transformation martensitique. La transformation martensitique nuit fortement à la durée de vie de cet alliage, avec un effet plus néfaste pour la transformation  $B2 \rightarrow R$  que pour la transformation  $B2 \rightarrow B19'$ .
- Les alliages Beta III ST et le Ti2448 ST présentent une durée de vie bien supérieure à celle des autres alliages à haute déformation maximale. Ces alliages aussi présentent un

adoucissement avant rupture. La combinaison de leur excellente durée de vie et de leur rupture ductile en fatigue fait des alliages  $\beta$  métastable ST des matériaux particulièrement bons en fatigue oligocyclique.

Des prototypes de lime endodontique ont été taillés dans les alliages de l'étude et ont été testés en torsion, flexion et durée de vie en rotation dans un modèle de canal coudé. Un test de comportement dans un canal artificiel en polymère a été développé. Ces essais ont permis de dresser une palette de propriétés selon la composition et les traitements thermomécaniques utilisés. Parmi les alliages utilisés dans la fabrication de prototypes, les alliages Beta III tréfilé, Beta III ST et Ti2448 tréfilé et ST ont montré des caractéristiques intéressantes et méritent de faire l'objet d'une étude ultérieure.

De nouveaux alliages plus performants pourraient être testés à l'avenir en complément des alliages de cette étude, notamment le très performant Ti2334 pour lequel il suffit de déterminer une procédure de mise en forme adaptée. De plus, la société Fort Wayne Metals, qui effectue des recherches sur le Beta III qu'elle commercialise, a soutenu récemment des études sur les alliages Ti-17Nb et Ti-25Hf-21Nb (*Cai 2015b, Guillem-Martí 2015*). Il est possible que ces alliages soient commercialisés dans un futur proche et ils pourraient alors être envisagés dans la fabrication de limes endodontiques.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de ces prototypes, il serait intéressant de choisir un nouveau design et de consulter des praticiens qui exprimeraient leur ressenti au cours de l'utilisation des prototypes sur bloc polymère, réplique imprimée en 3D d'une molaire mandibulaire naturelle (MM.Tooth) ou dents extraites. Cela permettra alors de concevoir des limes endodontiques usinées dans un alliage parfaitement biocompatible et adapté aux besoins des praticiens.



# Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont consisté à développer une nouvelle famille d'alliages à base de titane susceptibles de convenir à la fabrication de limes endodontiques. Plusieurs alliages de titane  $\beta$  métastable superélastiques ont été étudiés et leurs propriétés ont été comparées à celles du Nitinol utilisé actuellement par l'industriel. Ce travail repose sur de solides recherches antérieures effectuées au laboratoire sur l'élaboration d'alliages de titane  $\beta$  métastable, notamment sur les traitements thermomécaniques et la technique des essais de traction cyclique et plus particulièrement ceux réalisés *in situ* sous rayonnement synchrotron.

Cette thèse a aussi été l'occasion d'innover, d'une part par l'étude d'alliages inédits au laboratoire comme le NiTi, le Beta III et l'alliage Ti2334 nouvellement développé au laboratoire et d'autre part par l'étude des alliages pour la première fois sous forme de fils. Enfin, un séjour scientifique au Japon a été pour moi l'occasion de me sensibiliser aux essais de fatigue, ce qui m'a permis à mon retour de développer ce type d'essai pour la première fois dans notre laboratoire et d'établir un protocole d'essai adapté à la sollicitation contrôlée en déformation. Finalement, ce travail en collaboration avec une entreprise a été l'occasion de fabriquer des prototypes de lime endodontique et de les caractériser.

Les alliages qui ont été étudiés sont le NiTi utilisé actuellement dans la fabrication de limes endodontiques, l'alliage Beta III de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (mass.%), qui est un alliage de titane  $\beta$  métastable disponible sur le marché et deux alliages  $\beta$  métastable innovants développés au laboratoire, les alliages Ti2448 de composition Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%) et Ti2334 de composition Ti-23Hf-3Mo-4Sn (at.%). Les alliages NiTi et  $\beta$  métastable étant deux systèmes très différents, leurs caractéristiques principales ont dans un premier temps été détaillées. Le principe de la superélasticité, commun aux deux systèmes, a ensuite été décrit. Les biomatériaux en général et l'application endodontique en particulier ont été abordés.

Il est à noter que dans le cadre de cette thèse, les alliages du laboratoire obtenus par fusion doivent être transformés sous forme de fils pour la réalisation des prototypes de lime. Cela a été effectué en collaboration avec la société AMF. La mise au point du protocole a pris un certain temps car il a fallu optimiser le nombre de passes en laminage à froid puis de tréfilage, chaque étape étant suivie d'un recuit de relaxation afin d'éviter la fissuration du matériau. Une fois la section désirée atteinte, le fil a été redressé par un traitement thermique sous contrainte.

Les premiers résultats, détaillés dans le chapitre III, ont abouti en une détermination de l'état métallurgique des alliages en caractérisant leur microstructure et leurs propriétés mécaniques générales. Dans leur état initial, les alliages de l'étude sont tous austénitiques, état qui désigne la phase  $\beta$  pour les alliages  $\beta$  métastable et la phase B2 pour le NiTi. Les alliages ST (après mise en solution solide et trempe) montrent une microstructure constituée de grains  $\beta$  équiaxes,

alors que les alliages tréfilés et TC (traitement thermique court) montrent une microstructure très déformée. Le NiTi présente quant à lui une microstructure très fine avec des grains B2 de 100 nm de diamètre environ. Les microstructures des alliages ont été reliées à leurs comportements mécaniques en remarquant notamment l'influence du traitement de mise en solution et trempe sur leur ductilité et leur contrainte maximale. La différence de comportement entre le NiTi, les alliages  $\beta$  métastable du laboratoire et le Beta III a aussi pu être illustrée et discutée. Le NiTi montre un excellent comportement superélastique avec un plateau de transformation martensitique bien défini et une hystérésis importante entre les cycles de charge et décharge. Cet alliage présente une très importante déformation recouvrable mais la rupture a lieu quasiment sans déformation plastique. Cette rupture fragile, difficile à anticiper, est l'un de ses principaux défauts.

A l'opposé, les alliages Ti2448 et Ti2334, qui présentent de bonnes propriétés superélastiques, toutefois inférieures à celles du NiTi, avec un plateau de transformation moins marqué, sont très ductiles. Les alliages Beta III semblent plus conventionnels, bien que nous ayons remarqué sur le Beta III ST l'apparition, aux grandes déformations, d'une rupture de pente et d'une hystérésis entre les courbes de charge et décharge. Ceci, accompagné d'une augmentation de la déformation recouvrée, prouve l'apparition d'une transformation de phase réversible aux grandes déformations signe d'un comportement superélastique toutefois ténu. Les alliages Beta III tréfilé et TC montrent une ductilité assez faible mais une contrainte maximum importante. L'influence de la texture et de la composition chimique sur l'optimisation du caractère superélastique d'un alliage  $\beta$  métastable a également été discutée. En effet, en plus d'une texturation de l'alliage selon les directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\beta$  favorable à l'effet superélastique, l'ajout d'éléments comme le hafnium ou le zirconium augmente encore la superélasticité. La texture est introduite par les traitements thermomécaniques, ce qui est parfaitement contrôlé au laboratoire dans le cas de tôles (laminage sévère, traitement ST). Par contre, les protocoles de tréfilage peuvent encore être optimisés afin d'améliorer la maîtrise de la texture et de la microstructure des fils.

Afin de caractériser plus finement la transformation martensitique responsable de la superélasticité, des essais de traction cyclique *in situ* sous rayonnement synchrotron ont été effectués et ont été présentés dans le chapitre IV. L'étude de l'évolution des diffractogrammes obtenus sous charge et après décharge au cours de l'essai permet de déterminer que les six alliages de l'étude montrent une transformation martensitique réversible induite par la contrainte. Les domaines d'apparition des différentes phases ont été déterminés et leurs paramètres de maille calculés afin de connaître la nature de la déformation à chaque étape de l'essai de traction.

Grâce aux essais *in situ* sous rayonnement synchrotron, nous avons montré de manière précise que dans le NiTi étudié, la transformation martensitique passe par une phase intermédiaire, la phase R, qui se forme au détriment de B19' dans les premiers stades de déformation. Cette phase perd ensuite en stabilité au profit de B19' à plus haute déformation. Les trois phases B2, R et B19' coexistent un temps avant que la phase B19' devienne majoritaire et se déforme élastiquement jusqu'à rupture. Aucun signe de déformation plastique n'a été

---

détecté dans cet alliage.

Dans les alliages  $\beta$  métastable, la transformation directe entre  $\beta$  et  $\alpha''$  est observée. Ces essais nous permettent de vérifier qu'une transformation martensitique est bien présente dans les alliages Beta III, malgré l'absence de plateau sur la courbe de traction. En effet, le début de la transformation martensitique est ici observé au niveau de la limite d'élasticité de l'alliage. On a toutefois montré que la déformation recouvrable dans les alliages Beta III tréfilé et TC était principalement due à une grande déformation élastique de l'austénite plutôt qu'à la transformation martensitique qui n'est pas très active car la composition de cet alliage n'a pas été optimisée dans l'objectif d'obtenir des propriétés de superélasticité importantes. Au contraire, le comportement des alliages Ti2448 et Ti2334 montre une superélasticité importante qui est due à une transformation martensitique massive. A haute déformation, ces alliages sont d'ailleurs totalement composés de martensite qui se déforme d'abord élastiquement puis plastiquement. L'alliage Ti2334 présente une superélasticité supérieure à celle des autres alliages  $\beta$  métastable de l'étude, car il associe une texture optimale selon la direction  $\langle 110 \rangle_\beta$  et une grande taille de maille cristalline, aussi bien pour l'austénite que pour la martensite. Ceci grâce à sa composition chimique qui contient beaucoup d'hafnium, élément qui possède un rayon atomique relativement important. Un résultat important qui a été mis en évidence grâce aux essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron est que les paramètres des mailles austénitiques et martensitiques dans les alliages  $\beta$  métastable se stabilisent bien avant la rupture, qui est de nature ductile. Alors que le NiTi rompt de manière fragile juste au-dessus de sa limite d'élasticité, sans stabilisation des paramètres de maille de la phase B19', et donc sans déformation plastique significative.

Cette thèse a aussi été l'occasion d'étudier un nouvel aspect du comportement des alliages, inédit au laboratoire : la stabilité de leur réponse mécanique quand ils sont soumis à des sollicitations cycliques répétées. La première partie du cinquième chapitre décrit donc le comportement des alliages en stabilité cyclique et leurs durées de vie en fatigue oligocyclique contrôlée par la déformation. Ces essais ont permis de séparer à nouveau les alliages en plusieurs catégories. Encore une fois, les alliages Beta III montrent un comportement pratiquement conventionnel et une réponse mécanique stable, avec un adoucissement dans les derniers cycles qui prévient de la rupture en fatigue. Les alliages de titane  $\beta$  métastable dans l'état ST présentent une très bonne durée de vie à haute déformation, bien supérieure à celle des autres alliages de l'étude. Dans ces alliages superélastiques, un adoucissement très marqué apparaît également dans les derniers cycles, signe d'une rupture ductile en fatigue. Cependant, une accumulation importante de déformation résiduelle et une perte du comportement superélastique sont observées dans ces alliages tout au long des essais de stabilité cyclique et de fatigue.

Le NiTi montre une durée de vie relativement faible dès lors que la déformation imposée enclenche la transformation martensitique. Nous avons notamment remarqué que la transformation vers la phase R intermédiaire était plus néfaste à la durée de vie que la transformation vers la phase B19'. Le comportement superélastique évolue alors de manière importante au cours des premiers cycles avant de se stabiliser. Le NiTi ne présente pas

---

d'adoucissement particulier avant rupture, ce qui conduit à une rupture intempestive en fatigue.

Dans les alliages Beta III, comme dans la plupart des alliages conventionnels, la déformation résiduelle observée au cours des cycles est principalement due à l'accumulation de microplasticité. Dans les alliages de titane  $\beta$  métastable comme dans le cas du NiTi, où la transformation martensitique est la principale source de la déformation recouvrable, le comportement superélastique des alliages se dégrade et la déformation résiduelle augmente de manière importante dès les premiers cycles. Dans ces alliages, la déformation résiduelle s'explique de la manière suivante : d'une part, comme cela a aussi été observé dans le NiTi, les interfaces austénite / martensite créent des champs de contrainte entraînant la création de dislocations localisées ; d'autre part, ces dislocations influent à leur tour sur la transformation martensitique en abaissant la contrainte nécessaire à la transformation ce qui a pour effet de stabiliser la martensite.

Ainsi, Les essais mécaniques réalisées dans le cadre de cette thèse démontrent que les alliages de type  $\beta$  métastable qui présentent des propriétés de superélasticité importante (comme l'alliage Ti2248 par exemple) sont potentiellement très intéressants pour la réalisation de limes endodontiques. Ceci grâce à un caractère ductile très marqué, associé à une tenue en fatigue dans le domaine oligocyclique bien supérieure au Nitinol (d'un facteur cinq). A noter que les alliages Ti2448 tréfilé et Ti2334 n'ont pas encore été testés en fatigue (faute de temps). Ce sont cependant des alliages intéressants qui pourraient montrer de bonnes propriétés en durée de vie et une stabilité cyclique importante et il sera intéressant de les tester par la suite.

L'aboutissement de cette étude est la réalisation de prototypes de limes endodontiques, selon un design optimisé pour l'usinage, et leur caractérisation. Cette étude appliquée est développée dans la seconde partie du chapitre V. Les techniques de caractérisation utilisées sur les prototypes sont des essais de torsion et de flexion, recommandés par la norme ISO 3630. Mais des essais visant à évaluer le comportement du prototype en situation d'utilisation ont aussi été effectués, comme une évaluation de la durée de vie en rotation dans un canal coudé et l'observation du comportement des prototypes dans un canal artificiel en polymère.

Cette palette d'essais a permis de déterminer que, parmi les alliages étudiés et par rapport aux propriétés du NiTi : les alliages Beta III ST et Ti2448 ST présentent un couple de flexion plus faible, ce qui faciliterait le respect de la courbure du canal ; les couples de torsion des alliages  $\beta$  métastable de l'étude sont comparables mais globalement plus faibles que celui du NiTi, alors que, pour les alliages Beta III ST et Ti2448 ST, l'angle à rupture en torsion est comparable à celui du NiTi ; enfin, la durée de vie en rotation des alliages de titane  $\beta$  métastable dans un canal coudé est bien supérieure à celle du prototype en NiTi (d'un facteur 2,5 pour le Ti2334 ST à 9 pour le Ti2448 écroui). Toutes ces caractéristiques font des alliages de titane  $\beta$  métastable une alternative sérieuse à l'utilisation du NiTi dans l'instrumentation endodontique.

Si cette thèse a été l'occasion d'aborder de nombreux points et de montrer l'intérêt des alliages de titane  $\beta$  métastable pour la fabrication de limes endodontiques, les conclusions permettent de dégager des voies d'intérêt pour un développement ultérieur.

Les techniques d'obtention de fils peuvent être améliorées en optimisant les traitements thermomécaniques afin d'affiner la microstructure et engendrer une texture plus favorable encore à la superélasticité.

Les études de fatigue pourront être approfondies en travaillant sur des éprouvettes plus épaisses ou sur les fils en fatigue en flexion rotative. Un intérêt tout particulier pourrait également être porté sur l'observation au MET de l'évolution de la microstructure des alliages pendant un essai de fatigue et, notamment, la création et le déplacement des dislocations aux interfaces austénite/martensite. La connaissance fine des mécanismes de fatigue pourra permettre d'établir des modèles permettant de prévoir les propriétés en fatigue en fonction des propriétés statiques, des compositions chimiques et des microstructures des alliages de titane  $\beta$  métastable.

Dans l'application de limes endodontiques, les essais d'avancée dans un canal artificiel n'ont pas été probants car le prototype était conçu pour sa facilité d'usinage et non optimisé pour l'utilisation dans un canal courbé. Ces essais pourront être répétés sur un nouveau design de prototype optimisé. De nombreuses perspectives peuvent être envisagées et de nouveaux alliages plus performants peuvent faire l'objet d'une prochaine étude, notamment l'alliage Ti2334 récemment élaboré au laboratoire qui, avec 4% de déformation recouvrable en traction, est plein de promesses. De nouveaux traitements thermiques peuvent aussi être envisagés comme des traitements de revenu ou une nitruration contrôlée, traitement qui a été envisagé mais dont l'ajustement des paramètres nécessitera une étude à part entière.

Cette thèse se voulait avant tout un travail exploratoire avec pour objectif principal de déterminer l'intérêt potentiel des alliages de titane  $\beta$  métastable pour la réalisation de limes endodontiques. Cet objectif a été atteint et l'intérêt de cette famille d'alliage a été démontré. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont même dépassé nos espérances car nous avons pu réaliser en l'espace de 3 ans des prototypes industrialisables. Cependant, d'autres essais et ajustements doivent encore être réalisés en vue de réaliser de nouveaux prototypes qui devront être fabriqués avec des alliages optimisés. Une étape cruciale, au-delà de tous les tests mécaniques réalisés, est bien entendu l'évaluation clinique du dispositif et de son efficacité par le praticien. Cette évaluation pourrait d'ores et déjà être engagée sur des prototypes optimisés et fonctionnels. L'influence du traitement de stérilisation initial puis l'évolution du comportement de la lime après plusieurs cycles d'utilisation et stérilisation à 135°C devront également être testées.



## Tableau de synthèse des caractéristiques mécaniques

Nom	NiTi	Beta III tréfilé	Beta III TC	Beta III ST	Ti2448 tréfilé	Ti2448 ST	Ti2334 ST
<b>Composition</b>	50,9Ni-Ti bal. at. %	Ti-11,5Mo-6Zr- 4,5Sn mass. %	//	//	Ti-24Nb-4Zr-8Sn mass. %	//	Ti-23Hf-3Mo-4Sn at. %
<b>Traitements thermiques</b>	-	-	800°C-30s	950°C-30min + trempe	-	900°C-30min + trempe	800°C-30min + trempe
<b>Microstructure initiale</b>	Grains B2 nanométriques	β très déformée	β très déformée	Grains β équiaux micrométriques	β très déformée partiellement restaurée	Grains β équiaux micrométriques	Grains β équiaux micrométriques
<b>Caractérisation mécanique sur éprouvettes</b>							
<b>Elongation à la rupture (%)</b>	10,6	3,4	2,8	14,5	8,8	9,3	13,2
<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	1420	1030	990	720	791	719	888
<b>Module d'Young (GPa)</b>	89	85	77	66	55	57	55
<b>σ<sub>Sim</sub> (MPa)</b>	410	-	-	-	300	270	500
<b>ε<sub>0,5%res</sub> (%)</b>	9,8	2,3	2,2	1,6	2,4	2,2	4,3
<b>σ<sub>0,5%res</sub></b>	1000	960	995	590	550	500	630
<b>ε<sub>Recouvrable maximum</sub> %</b>	9,5	1,9	1,6	1,2 / 2 (voir Chapitre III)	2,5	1,7	3,9
<b>Déformation plastique</b>	Quasiment nulle	Faible	Faible	Importante	Moyenne	Moyenne	Importante
<b>Fatigue sur éprouvettes</b>							
<b>Nombre moyen de cycles a 1%</b>	1968	18923	7365	13360	-	13736	-
<b>Nombre moyen de cycles a 2%</b>	2759	3146	1920	6473	-	13018	-
<b>Nombre moyen de cycles a 3%</b>	2176	1357	-	6324	-	12496	-
<b>Prototypes</b>							
<b>Couple de torsion moyen (g.cm)</b>	171	125	99	125	115	91	-
<b>Angle moyen de rupture en torsion</b>	351	184	215	373	153	315	-
<b>Couple de flexion moyen (g.cm)</b>	119	146	127	94	141	96	-
<b>Nombre moyen de rotations à 30° 400tr/min</b>	330	1330	220	1429	3096	898	-



# Références

Abdel-Hady, M. Fuwa H, Hinoshita K, Kimura H, Shinzato Y, Morinaga M. Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys. *Scripta Mater.* 57, 1000–1003 (2007).

Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of beta-type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Mater.* 55, 477–480 (2006).

Abdel-Karim, M. Shakedown of complex structures according to various hardening rules. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 82, 427–458 (2005).

Akahori, T., Niinomi M. Effect of Aging Treatment on Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr Alloy for Biomedical Applications. *J. Japan Inst. Met.* 70, 295–303 (2006).

Akahori, T., Niinomi, M., Fukui, H., Suzuki, A. Fatigue, Fretting Fatigue and Corrosion Characteristics of Biocompatible Beta Type Titanium Alloy Conducted with Various Thermo-Mechanical Treatments. *Mater. Trans.* 45, 1540–1548 (2004).

Al-Zain, Y., Kim, H.Y., Koyano, T., Hosoda, H., Nam, T.H., Miyazaki, S.. Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti–Nb–Mo alloys. *Acta Mater.* 59, 1464–1473 (2011).

Arbab-Chirani, R., Chevalier, V., Arbab-Chirani, S., Calloch, S. Comparative analysis of torsional and bending behavior through finite-element models of 5 Ni-Ti endodontic instruments. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.* 111, 115–21 (2011).

ASTM E 8M-04, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, Annual Book of ASTM Standard, 03, 86-109 (2004).

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

Banerjee S., Mukhopadhyay P., Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys, Chapter 1, Phase and crystal structures, 21-23 (2007).

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

Bania, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *JOM* 46, 16–19 (1994).

Barbarino S., Saavedra Flores E.I., Ajaj R.M., Dayyani I., Friswell M.I., Topical Review: A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft. *Smart Mater. Struct.* 23, 063001 (2014).

Barsch, G. R., Ohba, T., Hatch, D. M. Landau theory of structural transformations in titanium–nickel and gold–cadmium alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 273, 161–165 (1999).

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

Bataillard, L., Bidaux, J.-E., Gotthardt, R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations. *Philos. Mag. A* 78, 327–344 (1998).

Bataillard, L., Gotthardt, R. Influence of Thermal Treatment on the Appearance of a Three Step Martensitic Transformation in NiTi. *J. Phys. IV* 05, 647–652 (1995).

Bechle, N. J., Kyriakides, S. Localization in NiTi tubes under bending. *Int. J. Solids Struct.* 51, 967–980 (2014).

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

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

Bertrand, E., Castany, P., Yang, Y., Menou, E., Gloriant, T. Deformation twinning in the full- $\alpha''$  martensitic Ti–25Ta–20Nb shape memory alloy. *Acta Mater.* 105, 94–103 (2016).

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 Mater.* 59, 5982-5988 (2011).

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

Braga, L. C. M., Faria Silva, A. C., Buono, V. T. L., de Azevedo Bahia, M. G. Impact of heat treatments on the fatigue resistance of different rotary nickel-titanium instruments. *J. Endod.* 40, 1494–1497 (2014).

Brevet : Procédé de fabrication d'un alliage à base de titane pour dispositifs biomédicaux, n° de la demande : FR1160281, déposé le 10/11/11

Buhrer W., R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier, F. Staub, *Journal of Physics F : Metal Physics* 13, 77-81 (1983).

Burgers W.G.. The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close packed modification of zirconium. *Metallwirtschaft*, 13, 785 (1934).

Cai, S., Daymond, M. R., Ren, Y., Bailey, D. M., Kay, L. E. Influence of short time anneal on recoverable strain of beta III titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 562, 172–179 (2013a).

Cai, S., Daymond, M. R., Ren, Y., Schaffer, J. E. Evolution of lattice strain and phase transformation of  $\beta$  III Ti alloy during room temperature cyclic tension. *Acta Mater.* 61, 6830–6842 (2013b).

Cai, S., Schaffer, J. E., Ren, Y. Deformation of a Ti-Nb alloy containing  $\alpha''$ -martensite and omega phases. *Appl. Phys. Lett.* 106, 131907 (2015a).

Cai, S., Schaffer, J. E., Ren, Y., Daymond, M. R. Discovery of a  $\langle 210 \rangle$ -fiber texture in medical-grade metastable beta titanium wire. *Acta Mater.* 87, 390-398 (2015b).

Carvalho, A., Freitas, M., Reis, L., Montalvao, D., Fonte, M. Rotary Fatigue Testing Machine to Determine the Fatigue Life of NiTi alloy Wires and Endodontic Files. *Procedia Eng.* 114, 500–505 (2015).

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

Chai, Y. W., Kim, H. Y., Hosoda, H., Miyazaki, S. Self-accommodation in Ti-Nb shape memory alloys. *Acta Mater.* 57, 4054–4064 (2009).

Chopra, I. Review of State of Art of Smart Structures and Integrated Systems. *AIAA J.* 40, 2145–2187 (2002).

Coakley, J., Rahman, K. M., Vorontsov, V. A., Ohnuma, M., Dye, D. Effect of precipitation on mechanical properties in the  $\beta$ -Ti alloy Ti–24Nb–4Zr–8Sn. *Mater. Sci. Eng. A* 655, 399–407 (2016).

Coffin L.F.. A study of the effects of cyclic thermal stresses on a ductile metal. *Trans ASME*, 76 (1954), pp. 931–950 // S.S. Manson. Behavior of materials under conditions of thermal stresses. *NACA Rep.* 1170, 317–350 (1954).

Collings, E. W, The physical metallurgy of titanium alloys. American Society for Metals, Metals Park, OH, 21-23 (1984).

---

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

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 Mello, M. G., Salvador, C. F., Cremasco, A., Caram, R. The effect of Sn addition on phase stability and phase evolution during aging heat treatment in Ti–Mo alloys employed as biomaterials. *Mater. Charac.* 110, 5–13 (2015).

Delobelle V, G Chagnon, D Favier, T Alonso Study of electropulse heat treatment of cold worked Nitinol wire: From uniform to localised tensile behaviour *Journal of Materials Processing Technology* 227, 244-250 (2016).

Devaraj A., Williams R. E. A., Nag S., Srinivasan R., Fraser H. L. , Banerjee R., Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy, *Scripta Mater.* 61, 701 (2009).

Di Fiore, P. M., Averbach, RE, Kleier, DJ, Spili, P, Parashos, P, Messer, HH. A dozen ways to prevent nickel-titanium rotary instrument fracture. *J. Am. Dent. Assoc.* 138, 196–201 (2007).

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

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

Duerig T.W., Terlinde G.T., Williams J.C., The  $\omega$  -phase reaction in titanium alloy, *Titanium'80 Science, Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium* 2, 1299-1308 (1980).

Duerig, T., Pelton, A., Stöckel, D. An overview of nitinol medical applications. *Mater. Sci. Eng. A* 273, 149–160 (1999).

EDAX, *Introduction to Electron Backscatter Diffraction (EBSD), Orientation Imaging Microscopy (OIM)*. Corporate Literature. (2007).

Eggeler, G., Hornbogen, E., Yawny, A., Heckmann, A., Wagner, M. Structural and functional fatigue of Nitinol shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 378, 24–33 (2004).

Favier, D., Liu, Y., McCormick, P. G. Three stage transformation behaviour in aged Nitinol. *Scr. Metall. Mater.* 28, 669–672 (1993).

Fizanne-Michel Cécile. 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).

---

Frost P. D, Parris W. M., Hirsch L. L., Doing J. R., Schwartz C. M., This isothermal transformation of titanium – chromium alloys, *Trans. ASM* 46 231-256 (1954).

Fukuda T, Saburi T, Doi K, Nenno S. Nucleation and Self Accommodation of the Rphase in TiNi Alloys, *Materials Transactions, JIM*, 33, 271–277 (1992).

Furuhara, T., Takagi, S., Watanabe, H., Maki, T. Crystallography of grain boundary  $\alpha$  precipitates in a  $\beta$  titanium alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 27, 1635–1646 (1996).

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., Prima, F., Laillé, D., Gordin, D.-M., Thibon, I., Ansel, D., Synthesis and phase transformations of beta metastable Ti-based alloys containing biocompatible Ta, Mo and Fe beta-stabilizer elements, *Adv Eng. Mater* 8, 961-965 (2006).

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

Gordin, D. M., Busardo, D, Cimpean, A, Vasilescu, C, Höche, D, Drob, S I, Mitran, V, Cornen, M, Gloriant, T. Design of a nitrogen-implanted titanium-based superelastic alloy with optimized properties for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 4173–82 (2013).

Gordin, D. M., Ion, R, Vasilescu, C, Drob, S I, Cimpean, A, Gloriant, T Potentiality of the ‘Gum Metal’ titanium-based alloy for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* 44, 362–70 (2014).

Goryczka, T., Morawiec, H. Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods. *J. Alloys Compd.* 367, 137–141 (2004).

Goryczka, T., Stroz, D., Morawiec, H. Structure of the R-phase in Nitinol shape memory alloys. In: Morawiec, H., Stróz, D. (Eds.). *Applied Crystallography—Proceedings of the XVIII Conference*, Wisla, Poland. World Scientific, 37–46. (2000).

Grande N. M., G. Plotino, R. Pecci, R. Bedini, V. A. Malagnino, and F. Somma, Cyclic fatigue resistance and three-dimensional analysis of instruments from two nickel-titanium rotary systems. *Int. Endod. J.* 39, 755–63 (2006).

Grosdidier, T., Philippe, M.-J. Deformation induced martensite and super elasticity in a beta-metastable titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 291, 218–223 (2000).

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

Guillem-Martí, J., Herranz-Díez, C., Shaffer, J. E., Gil, F. J., Manero, J. M. Mechanical and microstructural characterization of new nickel-free low modulus  $\beta$ -type titanium wires during thermomechanical treatments. *Mater. Sci. Eng. A* 636, 507–515 (2015).

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. *Mater. Sci. Eng. A* 441, 112–118 (2006).

Hao, Y. L., Li, S. J., Sun, S. Y., Zheng, C. Y., Yang, R. Elastic deformation behaviour of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn for biomedical applications. *Acta Biomater.* 3, 277–286 (2007).

Hara T., Ohba T., Okunishi E., Otsuka K.: Phase Transformation and Crystal Structures of Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> Precipitates in Ti-Ni Alloys *Mater. Trans., JIM* 38, 11–17 (1997).

Heath D. E., Berendt C. J. Endodontic instrument of predetermined flexibility. Brevet US 5380200 A. (10 janvier 1995).

Hehemann, R. F., Sandrock, G. D. Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi. *Scripta. Metall.* 5, 801–805 (1971).

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).

Hickman, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. *J. Mater. Sci.* 4, 554–563 (1969).

Honma T., M. Matsumoto, Y. Shugo, I. Yamazaki, In proceedings of the international conference on the martensitic transformations, Cambridge, Massachusetts (USA), 259-264 (1979).

<http://www.esrf.eu/> consulté le 04/04/2016

<http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/titanium.html>. The Essential Chemical Industry – online, The University of York, titanium, consulté le 09/2016.

<http://www.metalcorner.net/Inducfonderie.html> consulté le 02/01/2016

<http://www.nims.go.jp> consulté le 05/02/2016

<http://www.synchrotron-soleil.fr/IndustrieValorisation/EquipementIndustrie> consulté le 04/04/2016

Ijaz, M. F., Kim, H. Y., Hosoda, H., Miyazaki, S. Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 48, 11–20 (2015).

Ijaz, M. F., Laillé, D., Héraud, L., Gordin, D.M., Castany, P., Gloriant, T. Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain. *Mater. Lett.* 177, (2016).

Inamura T., Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S., Composition dependent crystallography of  $\alpha''$ -martensite in Ti-Nb-based b-titanium alloy. *Phil. Mag.* 87,

---

3325, (2007).

ISO 3630-1, Dentistry -- Root-canal instruments -- Part 1: General requirements and test methods, (2015).

Isola, L., La Roca, P., Roatta, A., Vermaut, Ph., Jordan, L., Ochin, P., Malarria, J. Load-biased martensitic transformation strain of Ti50–Ni47–Co3 strip obtained by a twin-roll casting technique. *Mater. Sci. Eng. A* 597, 245–252 (2014).

Jackson, C.M., H.J. Wagner, and R.J. Wasilewski. 55-Nitinol- -The Alloy With a Memory: Its Physical Metallurgy, Properties, and Applications: A Report. Washington: NASA, (1972).

Jansen, J., Tang, D., Zandbergen, H. W., Schenk, H. MSLS, a Least-Squares Procedure for Accurate Crystal Structure Refinement from Dynamical Electron Diffraction Patterns. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 54, 91–101 (1998).

Johnson, E., Lloyd, A., Kuttler, S., Namerow, K. Comparison between a Novel Nickel-Titanium Alloy and 508 Nitinol on the Cyclic Fatigue Life of ProFile 25/.04 Rotary Instruments. *J. Endod.* 34, 1406–1409 (2008).

Kang, G., Kan, Q., Qian, L., Liu, Y. Ratchetting deformation of super-elastic and shape-memory NiTi alloys. *Mech. Mater.* 41, 139–153 (2009).

Kang, G., Kan, Q., Yu, C., Song, D., Liu, Y. Whole-life transformation ratchetting and fatigue of super-elastic Nitinol Alloy under uniaxial stress-controlled cyclic loading. *Mater. Sci. Eng. A* 535, 228–234 (2012).

Kang, G., Liu, Y. Uniaxial ratchetting and low-cycle fatigue failure of the steel with cyclic stabilizing or softening feature. *Mater. Sci. Eng. A* 472, 258–268 (2008).

Kang, G., Song, D. Review on structural fatigue of Nitinol shape memory alloys: Pure mechanical and thermo-mechanical ones. *Theor. Appl. Mech. Lett.* 5, 245–254 (2015).

Kell T., A. Azarpazhooh, O. A. Peters, O. El-Mowafy, B. Tompson, and B. Basrani, Torsional profiles of new and used 20/.06 GT series X and GT rotary endodontic instruments., *J. Endod.* 35, 1278–81, (2009).

Khalil-Allafi J., W.W. Schmahl, M. Wagner, H. Sitepu, D.M. Toebbens, G. Eggeler, The influence of temperature on lattice parameters of coexisting phases in Nitinol shape memory alloys—a neutron diffraction study, *Mater. Sci. Eng. A* 378, 161-164 (2004).

Khalil-Allafi, J., Ren, X., Eggeler, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 50, 793–803 (2002).

Khalil-Allafi, J., Schmahl, W. W. ,Toebbens, D. M. Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 54, 3171–3175 (2006).

---

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 (2006a).

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 (2006b).

Kim, B. H., Ha, J.-H., Lee, W. C., Kwak, S.-W. and Kim, H.-C. Effect from surface treatment of nickel-titanium rotary files on the fracture resistance. *Scanning* 37, 82–87 (2015).

Kim, H. C., Yum, J., Hur, B., Cheung, G. S. P. Cyclic Fatigue and Fracture Characteristics of Ground and Twisted Nickel-Titanium Rotary Files. *J. Endod.* 36, 147–152 (2010).

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

Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A* 243, 244–249 (1998).

Laheurte, P., Eberhardt, A., Philippe, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable  $\beta$  titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 396, 223–230 (2005).

Laheurte, P., Prima, F, Eberhardt, A, Gloriant, T, Wary, M, Patoor, E. Mechanical properties of low modulus beta titanium alloys designed from the electronic approach. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 3, 565–73 (2010).

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

Lai, M. J., Tasan, C. C., Raabe, D. On the mechanism of {332} twinning in metastable  $\beta$  titanium alloys. *Acta Mater.* 111, 173–186 (2016).

Li, Y., Cui, Y., Zhang, F., Xu, H. Shape memory behavior in Ti–Zr alloys. *Scr. Mater.* 64, 584–587 (2011).

Long, M., Crooks, R., Rack, H. High-cycle fatigue performance of solution-treated metastable- $\beta$  titanium alloys. *Acta Mater.* 47, 661–669 (1999).

Lotkov A.I., Psakhie S.G., Meisner L.L., Korshunov A.V., Meisner S.N., Diamant V.M. Corrosion resistance of silicon-modified Nitinol in artificial physiological solutions *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine V*, 46-52 (2014).

Luan Ben Li Investigations on Ti<sub>2</sub>Ni hydrogen storage alloy electrode for rechargeable nickel metal hydride batteries Thesis University of Wollongong (1996).

---

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

Mackenzie J.K. and J.S. Bowles, The crystallography of martensite transformations--IV body-centred cubic to orthorhombic transformations. *Acta Metal.* 5, 137 (1957).

Maeshima, T., Nishida, M. Shape Memory Properties of Biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn Alloys. *Mater. Trans.* 45, 1096–1100 (2004).

Maletta, C., Sgambitterra, E., Furgiuele, F., Casati, R., Tuissi, A. Fatigue of pseudoelastic Nitinol within the stress-induced transformation regime: a modified Coffin–Manson approach. *Smart Mater. Struct.* 21, 112001 (2012).

Maletta, C., Sgambitterra, E., Furgiuele, F., Casati, R., Tuissi, A. Fatigue properties of a pseudoelastic Nitinol alloy: Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading. *Int. J. Fatigue* 66, 78–85 (2014).

Margolin H., Williams J.C., Chesnutt J.C., Lütjering G. : *Titanium '80*, Science and Technology, AIME, Warrendale USA, 169 (1980).

Marteleur M., Sun F., T. Gloriant, P. Vermaut, P.J. Jacques, F. Prima, On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scr. Mater.* 66, 749–752 (2012).

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

Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L, editors. *Binary alloy phase diagrams*, 2nd edition, vol. 3. Materials Park, OH: ASM International 2874 (1990).

Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S. Beta TiNbSn alloys with low Young's modulus and high strength. *Mater. Trans.* 46, 1070–1078 (2005).

Matsumoto, O., Miyazaki, S., Otsuka, K., Tamura, H. Crystallography of martensitic transformation in TiNi single crystals. *Acta Metall.* 35, 2137–2144 (1987).

Michal, G. M., Sinclair, R. The structure of TiNi martensite. *Acta Crystallogr. Sect. B* 37, 1803–1807 (1981).

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

Miyazaki S., T. Imai, K. Otsuka, Y. Suzuki Lüders-like deformation observed in the transformation pseudoelasticity of a TiNi alloy *Scripta Metall.* 15, 853 (1981).

Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y., Otsuka, K. Effect of cyclic deformation on the

pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys. *Metall. Trans. A* 17, 115–120 (1986).

Miyazaki, S., Kim, H. Y., Hosoda, H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 438-440, 18–24 (2006).

Miyazaki, S., Kimura, S., Otsuka, K. Shape-memory effect and pseudoelasticity associated with the R-phase transition in Ti-50.5 at.% Ni single crystals. *Philos. Mag. A* 57, 467–478 (1988).

Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at%Ni alloy. *Scripta Metall.* 15, 287–292 (1981).

Miyazaki, S., Wayman, C. M. The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals. *Acta Metall.* 36, 181–192 (1988).

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

Montalvao, D., Shengwen, Q., Freitas, M. A study on the influence of Ni-Ti M-Wire in the flexural fatigue life of endodontic rotary files by using Finite Element Analysis. *Mater. Sci. Eng. C* 40, 172–179 (2014).

Morinaga M. Recent Progress in Alloy Design Based on a Molecular Orbital Method. *Computer Aided Innovation of New Materials II* 1475-1480 (1993).

Morinaga, M., Yukawa, N. Alloy design based on molecular orbital method. *Computer Aided Innovation of New Materials* 803-808 (1991).

Morniroli J.P. and M. Gantois, Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie* 11 (1973).

Moumni, Z., Herpen, A. Van, Riberty, P. Fatigue analysis of shape memory alloys: energy approach. *Smart Mater. Struct.* 14, S287–S292 (2005).

Mueller M. H., Knott H. W., The Crystal Structures of  $Ti_2Cu$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_3O$  and  $Ti_4Cu_3O$ , *Trans. AIME* 227, 674-678 (1963).

Neill Hamilton Luebke. Dental and medical instruments comprising titanium. *Brevet US* 9314316 B2. (19 avril 2016).

NF EN ISO 3630-5 – 2011, Instruments d’endodontie partie 5 : Instruments de mise en forme et de nettoyage.

Niinomi, M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. *Int. J. Fatigue* 29, 992–1000. (2007b).

Niinomi, M., Nakai, M., Akahori, T. Frictional wear characteristics of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy with various microstructures in air and simulated body fluid. *Biomed. Mater.* 2, S167–74 (2007a).

Nishida, M., Honma, T. All-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloys generated by constrained aging. *Scripta Metall.* 18, 1293–1298 (1984).

Nishida, M., Wayman, C. M., Kainuma, R., Honma, T. Further electron microscopy studies of the Ti<sub>11</sub>Ni<sub>14</sub> phase in an aged Ti-52at%Ni shape memory alloy. *Scripta Metall.* 20, 899–904 (1986).

Obbard E.G., Hao Y.L., Akahori T., Talling R.J., Niinomi M., Dye D., Yang R., Mechanics of superelasticity in Ti–30Nb–(8–10)Ta–5Zr alloy, *Acta Mater.* 58, 3557-3567 (2010).

Oiknine M., Benizri J., Origine des fractures et de l'usure des limes Ni-Ti en endodontie, *Rev. Odont. Stomat.* 36, 109-123 (2007).

Olbricht J., A. Yawny, J.L. Pelegrina, A. Dlouhy, G. Eggeler On the stress-induced formation of R-phase in ultra-fine-grained Ni-rich Nitinol shape memory alloys *Met. Mat. Trans. A* 42, 2556 (2011).

Olbricht, J., Yawny, A., Pelegrina, J. L., Eggeler, G., Yardley, V. A. Characteristics of the stress-induced formation of R-phase in ultrafine-grained Nitinol shape memory wire. *J. Alloys Compd.* 579, 249–252 (2013).

Ortin, J., Planes, A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Mater.* 36, 1873–1889 (1988).

Otsuka, K., Duerig, T. W., Melton, K. N., Stöckel, D., Wayman, C. M. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys 36–45 (1990).

Otsuka, K., Kakeshita, T. Science and technology of shape-memory alloys: New developments. *MRS Bulletin* 27, 91–100 (2002).

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

Parashos, P., Gordon, I., Messer, H. Factors influencing Defects of Rotary Nickel-Titanium Endodontic Instruments After Clinical Use. *J. Endod.* 30, 722–725 (2004).

Parashos, P., Messer, H. H. Rotary NiTi Instrument Fracture and its Consequences. *J. Endod.* 32, 1031–1043 (2006).

Patoor E., Berveiller M., Technologie des alliages à mémoire de forme: Comportement mécanique et mise en oeuvre. Série Matériaux, édition Hermès, Paris, (1994).

Pelton, A., J. DiCello, S. Miyazaki. Optimization of processing and properties of medical-

grade Nitinol wire. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST). Pacific Grove, CA. (2000).

Pereira E. J. P., Viana, A. C. D., Buono, V. T. L., Peters, O. A., Azevedo Bahia, M. G. Behavior of nickel-titanium instruments manufactured with different thermal treatments. *J. Endod.* 41, 67–71 (2015).

Pereira, E. S. J., Gomes, R. O., Leroy, A. M F, Singh, R., Peters, O. A., Bahia, M. G A, Buono, V. T L. Mechanical behavior of M-Wire and conventional NiTi wire used to manufacture rotary endodontic instruments. *Dent. Mater.* 29, e318–e324 (2013).

Perkins, D., *Mineralogy*. Prentice Hall, 298, (2002).

Peruzzo, L., Fenzi, F., Vigato, P. A. Electron backscatter diffraction (ebstd): a new technique for the identification of pigments and raw materials in historic glasses and ceramics. *Archaeometry* 53, 178–193 (2011).

Peters, O. Current Challenges and Concepts in the Preparation of Root Canal Systems: A Review. *J. Endod.* 30, 559–567 (2004).

Philibert J., Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., *Métallurgie, du minerai au matériau*. 2 ed, ed. Dunod. Paris, (2002).

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

Plotino, G., Grande, N. M., Cordaro, M., Testarelli, L., Gambarini, G. Influence of the shape of artificial canals on the fatigue resistance of Nitinol rotary instruments. *Int. Endod. J.* 43, 69–75 (2010).

Pradhan, D., Wren, A. W., Misture, S. T., Mellott, N. P. Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 58, 918–26 (2016).

Prima F., *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane  $\beta$  métastable*, Thèse de doctorat, INSA Rennes, (2000).

Prior, D. J., Boyle, Alan P., Brenker, F., Cheadle, M. C., Day, A., Lopez, G., Peruzzi, L., Potts, G., Reddy, S., Spiess, R., Timms, N. E., Trimby, P., Wheeler, J., Zetterstrom, L., The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. *Am. Mineral.* 84, 1741–1759 (1999).

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

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 de doctorat, sous la direction de Thierry Gloriant, INSA de Rennes (2012).

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 (2012).

Ratner BD. A perspective on titanium biocompatibility. In: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomson P, editors. *Titanium in medicine: Material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. Berlin: Springer; 2-12. (2001).

Reith A, Brogger A. Carcinogenicity and mutagenicity of nickel and nickel compounds. In: Hausinger R, editor. *Biochemistry of nickel*. New York: Plenum Press; 175-191 (1993).

Ries MW, Kampmann C, Rupprecht H-J, Hintereder G, Hafner G, Meyer J. Nickel release after implantation of the Amplatzer occluder. *Am Heart J.* 145: 737-741 (2003).

Robertson, S.W., Pelton, A.R., Ritchie, R.O. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *Int. Mater. Rev.* 57, 1–37. (2012).

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).

Samitz MH, Katz SA. Nickel dermatitis hazards from prosthesis. *Brit J Derm.* 92, 287-290 (1975).

Saxholm HJ. Effect of nickel compounds in cell culture. In: Hausinger R, editor. *Biochemistry of nickel*. New York: Plenum Press, 165-173 (1993).

Schaffer, J. E. Structure-Property Relationships in Conventional and Nanocrystalline Nitinol Intermetallic Alloy Wire. *J. Mater. Eng. Perform.* 18, 582–587 (2009).

Schryvers, D., Potapov, P. L. R-Phase Structure Refinement Using Electron Diffraction Data. *Mater. Trans. JIM* 43, 774–779 (2002).

Shabalovskaya, S. A. Biological Aspects of TiNi Alloy Surfaces. *J. Phys.* IV 05, C8–1199–C8–1204 (2014).

Shaw, J., Kyriakides, S. Initiation and propagation of localized deformation in elasto-plastic strips under uniaxial tension. *Int. J. Plast.* 13, 837–871 (1997).

Shen, Y, Zhou, H.M., Zheng, Y.F., Campbell, L., Peng, B., Haapasalo, M. Metallurgical characterization of controlled memory wire nickel-titanium rotary instruments. *J. Endod.* 37, 1566–1571 (2011b).

Shen, Y., Qian, W., Abtin, H., Gao, Y., Haapasalo, M. Fatigue Testing of Controlled Memory Wire Nickel-Titanium Rotary Instruments. *J. Endod.* 37, 997–1001 (2011a).

---

Shen, Y., Zhou, H. M., Zheng, Y. F., Peng, B., Haapasalo, M. Current challenges and concepts of the thermomechanical treatment of nickel-titanium instruments. *J. Endod.* 39, 163–172 (2013).

Sheremetyev, V., Brailovski, V., Prokoshkin, S., Inaekyan, K., Dubinskiy, S. Functional fatigue behavior of superelastic  $\beta$  Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 58, 935–44 (2016).

Silcock, J. An X-ray examination of the  $\alpha$  phase in TiV, TiMo and TiCr alloys. *Acta Metall.* 6, 481–493 (1958).

Simon, T., Kröger, A., Somsen, C., Dlouhy, A., Eggeler, G. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 58, 1850–1860 (2010).

Sitepu H. Use Of Synchrotron Diffraction Data For Describing Crystal Structure And Crystallographic Phase Analysis Of R-Phase NiTi Shape Memory Alloy. *Textures Microstruct.* 35, 185-195 (2003).

Šittner P., M. Landa, P. Lukáš, V. Novák R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded Nitinol polycrystals *Mech. Mater.* 38, 475–492 (2006).

Sittner P., P. Lukas, D. Neov, V. Novak, D. Toebbens In situ neutron diffraction studies of martensitic transformations in Nitinol *J. Phys. IV France* 112, 709 (2003).

Song X., Lei W., Mistuo N., Masaaki N., Yang L., Miaoyong Z. Microstructure and fatigue behaviors of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy with trace CeO<sub>2</sub> additions, materials science and engineering A. 619, 112-118 (2014).

Song, X., Wang, L., Niinomi, M., Nakai, M., Liu, Y. Fatigue characteristics of a biomedical  $\beta$ -type titanium alloy with titanium boride. *Mater. Sci. Eng. A* 640, 154–164 (2015).

Sun F., Alliages nanostructurés : cas des amorphes à base d'aluminium et des bêta-métastable à base de titane, Thèse de doctorat, sous la direction de Thierry Gloriant, INSA Rennes, (2009).

Sun F., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Eberhardt A., Prima F. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy *Scripta Mater.* 63, 1053–1056 (2010a).

Sun F., Prima F., Gloriant T. Mater High-strength nanostructured Ti–12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor *Sci Eng A* 527, 4262-4269 (2010b).

Sun F., Y.L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima, J. *Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4, 1864–1872 (2011).

Sun, F, Zhang, J Y, Marteleur, M, Gloriant, T, Vermaut, P, Laillé, D, Castany, P, Curfs, C,

---

Jacques, P J, Prima, F Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable  $\beta$  titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects. *Acta Mater.* 61, 6406–6417 (2013).

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).

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).

Tadayyon, G. Mazinani, M., Guo, Y., Zebarjad, S. M., Tofail, S. A.M., Biggs, M. J. The effect of annealing on the mechanical properties and microstructural evolution of Ti-rich NiTi shape memory alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 662, 564–577 (2016).

Tahara, M., Kim, H. Y., Hosoda, H., Miyazaki, S. Cyclic deformation behavior of a Ti–26 at.% Nb alloy. *Acta Mater.* 57, 2461–2469 (2009).

Tahara, M., Kim, H. Y., Inamura, T., Hosoda, H., Miyazaki, S. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys. *Acta Mater.* 59, 6208–6218 (2011).

Takadama, H., Kim, H.-M., Kokubo, T., Nakamura, T. XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti–6Al–4V alloy in simulated body fluid. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2, 389–396 (2001).

Takahashi, E., Sakurai, T., Watanabe, S., Masahashi, N., Hanada, S. Effect of Heat Treatment and Sn Content on Superelasticity in Biocompatible TiNbSn Alloys. *Mater. Trans.* 43, 2978–2983 (2002).

Talling R.J., Dashwood R.J., Jackson M., Dye D., On the mechanism of superelasticity in Gum Metal, *Acta Mater.* 57, 1188-1198 (2009).

Tane, M., Okuda, Y., Todaka, Y., Ogi, H., Nagakubo, A. Elastic properties of single-crystalline  $\omega$  phase in titanium. *Acta Mater.* 61, 7543–7554 (2013).

Taylor, A., Floyd, R. W. Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals. *Acta Crystal.* 3, 285–289 (1950).

Teatum, E., Gschneidner, K., Waber, J. Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems, LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory (1960).

Texier G., Elaboration et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale, Thèse de doctorat, INSA Rennes, (2005).

Thibon I., Etude physico-métallurgique d'une nouvelle famille d'alliages de titane-tantale pour prothèse implantées dans le corps humain, INSA de Rennes (1998).

Thyssen, J. P. Uter, W., McFadden, J., Menné, T., Spiewak, R., Vigan, M., Gimenez-Arnau, A., Lidén, C. The EU Nickel Directive revisited--future steps towards better protection against nickel allergy. *Contact Dermatitis* 64, 121–5 (2011).

Tobushi, H., Shimeno, Y., Hachisuka, T., Tanaka, K. Influence of strain rate on superelastic properties of TiNi shape memory alloy. *Mech. Mater.* 30, 141–150 (1998).

Trépanier C., Leung T. K., Tabrizian M., Yahia L'H., Bienvenu J.-G., Tanguay J.-F., Piron D. L., Bilodeau L. Preliminary Investigation of the Effects of Surface Treatments on Biological Response to Shape Memory Nitinol Stents *J. Biomed. Mater. Res.* 48 (1999).

Walia, H., Brantley, W. A., Gerstein, H. An initial investigation of the bending and torsional properties of Nitinol root canal files. *J. Endod.* 14, 346–351 (1988).

Wang, J. G. Facile Design and Fabrication of Two-Way Shape Memory TiNi Springs with Narrow Hysteresis. *J. Mater. Eng. Perform.* 21, 1214–1219 (2011).

Wataha JC, O'Dell N L, Singh B B, Ghazi M, Whitford G M, Lockwood P E. Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo. *J. Biomed. Mater. Res.* 58, 537-544 (2001).

Wechsler M.S., Lieberman M.S., Read T.A., On the theory of the formation of martensite, *Transactions AIME*, 1503-1515, (1953).

Weiss, S.L. Semiatic, Thermomechanical processing of beta titanium, *Mater. Sci. Eng. A* 243, 46-65 (1998).

Williams D.F., On the mechanisms of biocompatibility. *Biomater.* 29, 2941 (2008).

Williams J. C. *Titanium Technology : Present status and Future Trends*, TDA, Dayton, USA, 75 (1985).

Williams, D. *Definitions in biomaterials : proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*, Chester, England, March 3-5, 1986. (1987).

Xie, X., Kan, Q., Kang, G., Lu, F., Chen, K. Observation on rate-dependent cyclic transformation domain of super-elastic NiTi shape memory alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 671, 32–47 (2016).

Yang Y., P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant, Texture investigation of the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, *J. Alloys Compd.* 591, 85-90 (2014).

Yang Yang. 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 Thierry Gloriant, (2015).

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 (2015).

Young, M. L., Wagner, M. F.-X., Frenzel, J., Schmahl, W. W., Eggeler, G. Phase volume fractions and strain measurements in an ultrafine-grained NiTi shape-memory alloy during tensile loading. *Acta Mater.* 58, 2344–2354 (2010).

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 (2011).

Zhao, X., Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J. Effect of Deformation-Induced  $\omega$  Phase on the Mechanical Properties of Metastable  $\beta$ -Type Ti–V Alloys. *Mater. Trans.* 53, 1379-1384 (2012).

Zheng, L., He, Y., Moumni, Z. Effects of Lüders-like bands on NiTi fatigue behaviors. *Int. J. Solids Struct.* 83, 28–44 (2016).

Zinelis, S., Darabara, M., Takase, T., Ogane, K., Papadimitriou, G. D. The effect of thermal treatment on the resistance of nickel-titanium rotary files in cyclic fatigue. *Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endodontology* 103, 843–847 (2007).

**ATTESTATION PROVISOIRE**

**DOCTORAT**

(arrêté du 25 mai 2016)

Le Directeur de l'Institut national des Sciences Appliquées de Rennes soussigné, certifie que :

**MLLE HERAUD LORENE**  
née le 18/05/1990 à ROSNY SOUS BOIS (FRANCE)

inscrite à l'Institut national des Sciences Appliquées de Rennes a obtenu le 30/11/2016

***le Diplôme de Docteur***

spécialité : Sciences des Matériaux

Fait à Rennes, le 05/12/2016

Le directeur de l'Insa,  
  
M'hamed DRISSI

Il ne peut être délivré de duplicata de la présente attestation. Il appartient à l'intéressé d'en établir des copies

**INSA RENNES**

20, avenue des Buttes de Coësmes - CS 70839 - 35 708 Rennes cedex 7 - France  
Tél. + 33 (0)2 23 23 82 00 - Fax + 33 (0)2 23 23 83 96  
SIRET 193 500 972 00016 - Code N.A.F. 803 Z - N°TVA FR 26 193 500 972  
[www.insa-rennes.fr](http://www.insa-rennes.fr)

## DOCTORAT

### DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE RENNES

Discipline :

Spécialité : Sciences des Matériaux

Loi n° 85-52 du 26 janvier 1984 sur l'Enseignement Supérieur et décret n° 84-573 du 5 juillet 1984, relatif aux diplômes nationaux de l'Enseignement Supérieur, modifié par le décret n° 2002-603 du 25 avril 2002.

Arrêté du 25 mai 2016 fixant le cadre national de la formation et les modalités conduisant à la délivrance du diplôme national de doctorat

### PROCES-VERBAL DE SOUTENANCE DE THESE

**Mademoiselle HERAUD LORENE**

**Née le 18 Mai 1990 à ROSNY SOUS BOIS - SEINE-SAINT-DENIS**

**N° INSEE : 290059306406595**

justifiant des diplômes, titres ou travaux suivants :

**DIPLÔME INGÉNIEUR, SPÉ SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX**

a présenté en soutenance

Une thèse

~~Un ensemble de travaux~~

#### Intitulé de la thèse :

**Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype**

Recherches effectuées dans les établissements suivants :

*IRSA Rennes*

Codification du doctorat : préciser les sections et sous-sections du C.N.U. et du Comité National du CNRS dont relève la thèse

*CNU 33.  
CNRS 15*

Autorisation de soutenance accordée le :

Rapporteurs :

Monsieur FABREGUE Damien, Professeur INSA Lyon

Monsieur CALLOCH Sylvain, Professeur des Universités, ENSTA Bretagne

Le directeur de thèse participe au jury mais ne prend pas part à la décision

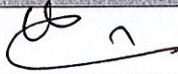
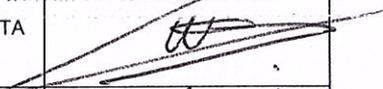
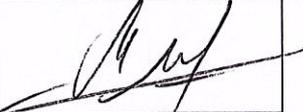
Après délibération, les membres du jury, soussignés ont prononcé

L'ajournement (Decision du jury manuscrite)	L'admission (devra être portée dans la case ci dessous en toutes lettres)
	ADMISSION

de HERAUD LORENE

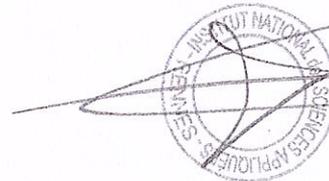
Fait à Rennes, le 30 Novembre 2016

### JURY DE SOUTENANCE

Fonction	Noms	Titres	Signatures
Directeur de thèse	Monsieur GLORANT Thierry	Professeur INSA Rennes	
Co-Encadrant de thèse	Monsieur CASTANY Philippe	Maître de conférences INSA Rennes	
Rapporteur	Monsieur FABREGUE Damien	Professeur INSA Lyon	
Rapporteur	Monsieur CALLOCH Sylvain	Professeur des Universités, ENSTA Bretagne	
Examineur	Madame PEREZ Fabienne	Professeur des Universités, Praticien hospitalier, Faculté de Chirurgie Dentaire de Nantes	

Le jury a été présidé par *M<sup>lle</sup> PEREZ Fabienne*

Le directeur,



*M'hamed DRISSI*

# RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE DE DOCTORAT

Nom Prénom du doctorant : HERAUD LORENE

Spécialité de la thèse : Sciences des Matériaux Date de soutenance 30 Novembre 2016

Intitulé de la thèse:

Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype

Membres du jury :

- Monsieur GLORIANThierry
- Monsieur CASTANY Philippe
- Monsieur FABREGUE Damien
- Monsieur CALLOCH Sylvain
- Madame PEREZ Fabienne

*Président du Jury*

Madame Lorène HERAUD a soutenu son Diplôme de Doctorat de l'INSA de RENNES intitulé « Nouveaux alliages de titane super-élastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype » le mercredi 30 novembre 2016 à l'INSA de Rennes.

Au cours de la soutenance, la candidate a exposé ses travaux concernant la possible application de nouveaux alliages de titane  $\beta$  métastables à la conception de limes endodontiques. Trois alliages ont été étudiés : le Beta III déjà commercialisé et deux alliages développés à l'ISCR, le Ti2448 et le Ti2334. La candidate a réalisé une caractérisation métallurgique et mécanique de 6 matériaux issus de ces 3 alliages et a établi une comparaison avec l'alliage de référence actuellement utilisé pour concevoir les limes endodontiques : le nickel-titane. Elle a principalement étudié la super-élasticité et la transformation martensitique sous contrainte de ces nouveaux alliages et leur comportement en fatigue oligocyclique. Enfin, Madame HERAUD a également abordé l'étude de ces différents paramètres sur un prototype de lime endodontique.

Cet exposé a été réalisé au travers d'un diaporama très bien structuré, didactique et contenant des illustrations de qualité. L'exposé oral, clair et synthétique, a été apprécié par les membres du jury attestant la maîtrise du sujet ainsi que les qualités pédagogiques de la candidate. Madame HERAUD a su adapter son propos aux diverses disciplines représentées par les membres du jury. La quantité de données produites pour ce mémoire de thèse a été soulignée par l'ensemble du jury et le fait que la candidate ait su réaliser un choix pertinent de résultats à produire lors de sa présentation.

Au cours de la discussion, la candidate a répondu avec clarté, compétence et précision aux multiples questions posées par les membres du jury. Les nombreuses questions posées par les membres du jury ont donné lieu à d'amples discussions auxquelles la candidate a su parfaitement s'intégrer en produisant aussi en éléments de réponse, des diapositives complémentaires à sa présentation. Ses réponses ont été claires et pertinentes, indiquant la parfaite maîtrise par la candidate de notions de métallurgie, mécanique et d'odontologie ce qui est remarquable pour une candidate non intégrée dans un parcours médical. Elle n'a pas éludé les voies de recherche restant à explorer. Les perspectives évoquées par la candidate ont été bien appréhendées et découlent logiquement des premières conclusions tirées de ses travaux de thèse.

Au vu de l'ensemble de ces éléments, le jury a jugé Madame Lorène HERAUD digne de l'obtention du diplôme de Doctorat de l'INSA de RENNES.



## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse:**

Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype

**Nom Prénom de l'auteur : HERAUD LORENE**

**Membres du jury :**

- Monsieur GLORIANThierry
- Monsieur CASTANY Philippe
- Monsieur FABREGUE Damien
- Monsieur CALLOCH Sylvain
- Madame PEREZ Fabienne

Président du jury : *Dr PEREZ Fabienne*

Date de la soutenance : 30 Novembre 2016

Reproduction de la these soutenue

Thèse pouvant être reproduite en l'état

~~Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées~~

Fait à Rennes, le 30 Novembre 2016

Signature du président de jury

Le Directeur,

  
M'hamed DRISSI





L'alliage NiTi (Nitinol) est à l'heure actuelle le seul alliage utilisé pour la fabrication de dispositifs médicaux qui nécessitent un effet mémoire de forme ou une superélasticité, comme les arcs orthodontiques, stents, cathéters et agrafes d'ostéosynthèse. La superélasticité est la capacité d'un alliage à se déformer de manière réversible bien plus qu'un alliage conventionnel. Elle est due à une transformation martensitique réversible entre deux phases cristallographiques, l'austénite et la martensite.

Le NiTi entre dans la fabrication des limes endodontiques, un dispositif médical utilisé en dentisterie. Les limes endodontiques sont utilisées pour la mise en forme du système canalaire et la superélasticité de l'outil est nécessaire du fait que les canaux dentaires sont parfois très coudés. Cependant l'utilisation du NiTi souffre de quelques inconvénients, notamment de la toxicité reconnue du nickel mais aussi de sa rupture à caractère fragile et de sa difficulté de mise en forme.

Certains alliages de titane du type  $\beta$  métastable présentent également des propriétés superélastiques. L'avantage est qu'ils peuvent être élaborés uniquement à partir d'éléments biocompatibles (i.e. Nb, Hf, Mo, Zr et Sn). Ils sont donc des candidats prometteurs pour le domaine médical.

L'objectif de cette thèse est ainsi de déterminer l'intérêt potentiel des alliages de titane  $\beta$  métastable pour la réalisation de limes endodontiques.

Dans ce travail de thèse, trois classes d'alliages ont été étudiées : le NiTi utilisé dans la fabrication des limes endodontiques actuelles, un alliage de titane  $\beta$  métastable disponible commercialement, le Beta III, de composition Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (% mass.) et des alliages de titane  $\beta$  métastable originaux élaborés en laboratoire, le Ti2448 et le Ti2334 de composition respectives Ti-24Nb-4Zr-8Sn (% mass.) et Ti-23Hf-3Mo-4Sn (% at.). Dans cette étude, l'influence de la composition et des traitements thermomécaniques sur les propriétés mécaniques et la transformation martensitique, responsable du comportement superélastique, a été étudiée. La transformation martensitique sous contrainte et son caractère réversible ont été plus profondément étudiés par une analyse in situ de diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron. Dans tous les dispositifs médicaux, il s'agit d'éviter la rupture intempestive pendant l'utilisation, aussi une résistance élevée à la rupture en chargement cyclique est nécessaire afin d'éviter les ruptures en fatigue dans le canal dentaire. Cette constatation a mené à étudier le comportement des alliages en fatigue et l'évolution de leur réponse mécanique et superélastique au cours des cycles. Enfin, le comportement des alliages une fois taillés en prototypes a été évalué avec l'équipement et les procédures de l'entreprise.

Mots clés : Titane – Alliages, Superélasticité, Transformation martensitique, Dispositifs médicaux, Prototypes, Fatigue oligocyclique, Microstructure, Propriétés mécaniques

The NiTi (Nitinol) is the only alloy used for the manufacture of medical devices that require a shape memory effect or superelasticity, such as orthodontic arch wires, stents, catheters and osteosynthesis staples. The superelasticity is the ability of an alloy to deform reversibly much more than a conventional alloy. This is due to a reversible stress induced martensitic transformation between two crystallographic phases: austenite and martensite.

NiTi is widely used in the manufacture of endodontic files, a medical device used in dentistry. The endodontic files are used to shape the root canal system and the superelasticity of the tool is necessary to follow very bent root canals. However, the use of NiTi suffers from several drawbacks, including the recognized toxicity of nickel but also its brittle character and its difficulty to manufacture.

Some metastable  $\beta$  titanium alloys also exhibit superelastic properties. The advantage is that they can be elaborated with only biocompatible elements (i.e. Nb, Hf, Mo, Zr & Sn). Therefore, they are promising candidates for medical applications.

The objective of this thesis is to determine the potential interest of metastable  $\beta$  titanium alloys for the production of endodontic files.

Three classes of alloys were studied: the NiTi used in the manufacture of current endodontic files; a commercially available metastable  $\beta$  titanium alloy, the Beta III, whose composition is Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (weight %); and original metastable  $\beta$  titanium alloys developed in the laboratory, Ti2448 and Ti2334 having respective compositions of Ti-24Nb-4Zr-8Sn (weight %) and Ti-23Hf-3Mo-4Sn (atomic %). In this study, the influence of composition and thermomechanical treatments on the mechanical properties and on the stress induced martensitic transformation, responsible for the superelastic behavior, was studied. Stress induced martensitic transformation and its reversibility were most deeply studied by in situ X-ray diffraction analysis under synchrotron radiation. In all medical devices, it is needed to prevent accidental failure during use, therefore a high resistance to cyclic loading is necessary to avoid fatigue fractures in the canal system. This has led to study the fatigue behavior of alloys and the changes in their mechanical and superelastic responses during cycles. Finally, the behavior of alloys once manufactured into prototypes was evaluated with the company's equipment and procedures.

Keywords: Titanium-Alloys, Superelasticity, Martensitic transformation, Medical devices, Prototypes, Low-cycle fatigue, Microstructure, Mechanical properties