

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
À L'OBTENTION DE LA  
MAÎTRISE EN GÉNIE MÉCANIQUE  
M. Ing

PAR  
ELENA BASTARASH

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME  
TITANE-NICKEL NANOCRISTALLINS OBTENUS PAR TRAITEMENTS  
THERMOMÉCANIQUES

MONTRÉAL, LE 9 JANVIER 2006

(c) droits réservés de Elena Bastarash

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ  
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Vladimir Brailovski, directeur de mémoire  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Patrick Terriault, président du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE PRÉSENTATION DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 12 DÉCEMBRE 2005

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEUR

# **STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME TITANE-NICKEL NANOCRISTALLINS OBTENUS PAR TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES**

Elena Bastarash

## **RÉSUMÉ**

Ce projet vise une caractérisation systématique des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles aussi que de l'évolution de la structure de deux alliages Ti-Ni nanostructurés (Ti-50.0%at.Ni et Ti-50.7%at.Ni) obtenus par le laminage à froid sévère ( $\epsilon = 1.55-1.9$ ) et les traitements thermiques post déformation. Les mesures des propriétés fonctionnelles de l'alliage Ti-Ni équiatomique montrent que les valeurs maximales de la déformation complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) et de la contrainte générée ( $\sigma_{\text{gen}}^{\max}$ ) ont été obtenues suite aux traitements thermiques post déformation à  $T = 350-400^\circ\text{C}$ . Cet intervalle de température correspond à la formation d'une structure nanocristalline avec les grains dont la taille est de 60 à 100 nm.

# **STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME TITANE-NICKEL NANOCRISTALLINS OBTENUS PAR TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES**

Elena Bastarash

## **SOMMAIRE**

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont une catégorie de matériaux présentant des propriétés exceptionnelles telles que la reprise de forme et la capacité de générer une force suite à d'importantes déformations. Ainsi, les AMF sont utilisés dans les applications d'activation mécanique (effet mémoire de forme) et dans les dispositifs biomédicaux (effet superélastique). Les propriétés des AMF sont grandement influencées par la composition chimique de l'alliage et par les étapes finales de la fabrication soient, le travail à froid ainsi que le traitement thermique. Ainsi, le traitement thermomécanique combiné offre la possibilité d'améliorer les propriétés des AMF.

Des essais de caractérisation des propriétés thermiques (essais de calorimétrie différentielle à balayage), mécaniques (essai de traction isotherme) et fonctionnelles (essais de déformation récupérable et de contrainte générée) ont été réalisés. Ces tests sont effectués sur les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni utilisés respectivement pour leur effet mémoire de forme et l'effet superélastique.

La technique de laminage à fort taux de déformation à froid a été développée afin d'amorphiser la structure des alliages. Ces deux alliages sont sujets au travail à froid sévère (déformation réelle 1.55-1.9) suivi de traitements thermiques post déformation (300 à 700°C). Ce niveau de travail à froid permet d'amorphiser partiellement la structure et le traitement thermique suivant mène à la nanocristallisation de cette dernière.

Les résultats de travaux précédents utilisant les taux de déformation à froid de 0.3 à 0.88 sur les mêmes alliages ont été collectés afin de faire une analyse comparative de l'influence de différentes conditions de traitements thermomécaniques sur l'évolution de leurs propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles.

Pour les deux alliages, les essais thermiques démontrent que l'augmentation du taux de travail à froid augmente le volume de la fraction amorphe. Le traitement thermique post déformation d'un matériau partiellement amorphe mène à la nanocristallisation de ce dernier. La diminution de la taille de grain décale la température de début de la transformation martensitique directe vers les basses températures ainsi qu'elle augmente

l'hystérésis thermique des transformations martensitiques et bloque les transformations si la taille de la majorité de grains est inférieure à 60 nm.

En ce qui à trait aux essais mécaniques, l'augmentation du taux de travail à froid ( $e = 0.88-1.9$ ) augmente la limite d'écoulement. L'effet de l'élargissement de l'hystérésis thermique et l'augmentation de la limite d'écoulement font en sorte que l'effet superélastique est observé pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni pour lequel cet effet ne s'est généralement pas manifesté. De plus, la formation d'une structure nanocristalline dans les deux alliages élargit la plage de température de l'effet superélastique.

Les mesures des propriétés fonctionnelles de l'alliage Ti-Ni équiatomique montrent que les valeurs maximales de la déformation complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) et de la contrainte générée ( $\sigma_{\text{gen}}^{\max}$ ) ont été obtenues suite aux traitements thermiques post déformation à  $T = 350-400^\circ\text{C}$ . Pour les travaux à froid allant de faible à intermédiaire ( $e = 0.3-0.88$ ), cet intervalle de température correspond à la formation d'une substructure de dislocations polygonisée; pour le travail à froid sévère ( $e = 1.9$ ), cet intervalle de température correspond à la formation d'une structure nanocristalline avec les grains dont la taille est de 60 à 100 nm. L'augmentation du taux de travail à froid de  $e = 0.3$  à 1.9 mène à l'augmentation de la contrainte générée maximale de 900 à 1450 MPa et à l'augmentation de la déformation maximale complètement récupérable de 7.5 à 8%.

# **STRUCTURE AND PROPERTIES STUDY OF TITANE-NICKEL SHAPE MEMORY ALLOYS AFTER NANOCRYSTALLIZING THERMOMECHANICAL TREATMENTS**

Elena Bastarash

## **ABSTRACT**

Shape memory alloys (SMA) are a class of material presenting exceptional properties such as recovery strain and recovery stress. Thus, the SMA are used in the actuator applications (one-way shape memory effect: SME) and in the superelastic applications (SE in biomedical devices). The properties of the SMA are strongly influenced by chemical composition of alloys and by the final steps of fabrication, which are the cold working (CW) as well as the post-deformation annealing (PDA). Thus, the combined thermomechanical treatment allows improving SMA properties.

The thermal (differential scanning calorimetry), mechanical (tensile test) and functional experiments (recovery strain and recovery stress) were performed on Ti-50.0at.%Ni and Ti-50.7at.%Ni shape memory alloys. These two alloys allow obtaining the SME and SE effects respectively.

A technique of severe cold rolling was developed. The alloys were subjected to the maximum level that can be induced by cold rolling (true strain  $\epsilon = 1.55-1.9$ ) followed by post-deformation annealing (300 to 700°C). This level of cold-work permits to induce the partial amorphisation of structure, which can be nanocrystallized by the following PDA.

The results of previous work consisting in cold-work (true strain 0.3-0.88) of the same alloys were collected in order to perform the comparative analysis of influence of cold work and post-deformation annealing on thermal, mechanical and functional properties.

For the two alloys, the thermal experiments show that the increase of cold-work increases the amorphous volume fraction. Subsequent post-deformation annealing leads to the nanocrystallization of amorphous regions. A decreasing of the grain size of nanocrystals shifts the temperature of direct martensitic transformations to lower temperatures broadens the temperature range of the transformations and completely suppress the transformations in grains smaller than 60 nm.

The isothermal tensile tests showed that the increase of cold-work enhance the true yield stress. The phenomenon of broadening of the temperature range of martensitic

transformations and enhancing of the true yield stress permits to obtain the superelastic behaviour after  $\epsilon = 0.88-1.9$  in the equiatomic Ti-Ni alloy that generally demonstrate shape memory effect. The formation of nanostructure in two alloys widens considerably the superelastic temperature range.

In the case of equiatomic Ti-Ni alloy, for all levels of cold-work, the maxima of the free recovery strain and constraint recovery stress are obtained after post-deformation annealing in the 350-400°C temperature range. For a moderately cold-worked material ( $\epsilon = 0.3-0.88$ ), this temperature range corresponds to polygonization; for a severely cold-worked material ( $\epsilon = 1.9$ ), it corresponds to formation of nanostructure with grain sizes in the range of 60-100 nm. The increase of cold-work strain from  $\epsilon = 0.3$  to  $\epsilon = 1.9$  leads to the increase in the recoverable strain (7.5 to 8%) and maximum recovery stress (900 to 1450 MPa).

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'aimerais sincèrement remercier M. Vladimir Brailovski pour son accueil, son appui constructif et l'inspiration qu'il m'a offert tout au long de ce projet, et sans lesquels ce projet ne se serait pas passé dans d'aussi bonnes conditions. Merci de m'avoir fait découvrir et aimer la recherche au Québec.

Je remercie également et particulièrement M. Sergei Prokoshkin professeur de l'université de Moscou (*MISA*) pour son soutien, sa présence et les entretiens sur mes recherches.

Je tiens également à remercier M. Patrick Terriault pour sa disponibilité et sa participation pour unir les membres du laboratoire et de créer une surprenante synergie au travail.

Je remercie tous mes collègues de travail : Vincent, Karina, Yannick, Soizic, Philippe, François, François-Simon, Oliver, Pierre-Luc, Pierre et Daniel pour la fantastique ambiance de travail et la richesse des échanges qui règne au LAMSI ainsi qu'autour de feu de camp et de la piscine. J'ai aussi une grande gratitude pour votre patience et votre précieuse aide accordée dans mon apprentissage du français.

Je remercie ma famille : mes parents, mes beaux parents, ma sœur et mon amour et compagnon de vie François pour leur continuel encouragement dans la vie, leur amour et leur présence.

Je veux aussi remercier tout le personnel de l'ÉTS qui a travaillé de près ou de loin à la réalisation de ce projet. Un merci particulier et sincère à Jean-Guy, Frédéric qui m'ont plus souvent qu'autrement aidé à travers mon cheminement.

## TABLES DES MATIÈRES

	Page
SOMMAIRE .....	i
ABSTRACT .....	iii
REMERCIEMENTS .....	v
TABLES DES MATIÈRES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES.....	xx
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME ET TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES.....	4
1.1 Notions générales sur la transformation martensitique .....	4
1.1.1 Définitions et terminologie.....	4
1.1.2 Notions thermodynamiques fondamentales.....	7
1.2 Propriétés fonctionnelles des AMF .....	8
1.2.1 Effet mémoire de forme simple sens .....	9
1.2.2 Effet superélastique .....	12
1.2.3 Schéma général englobant tous les comportements des AMF .....	14
1.3 Traitements thermomécaniques.....	15
1.4 Traitements thermiques .....	17
1.5 Traitement thermomécanique combiné .....	17
1.6 Affinement de la structure dans les métaux.....	19
1.6.1 Introduction.....	19
1.6.2 Présentation des méthodes d'affinement de la structure par déformation plastique sévère (DPS).....	21
1.6.3 Affinement de la structure dans les alliages Ti-Ni par les méthodes de déformation plastique sévère .....	27
1.7 Problématique.....	42
1.8 Objectifs du projet .....	42

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE; CHOIX DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ET PLANIFICATION DES EXPÉRIMENTATIONS.....	44
2.1 Préparation des échantillons .....	44
2.2 Choix des traitements thermiques post déformation .....	46
2.3 Techniques de caractérisation et planification des expérimentations.....	48
2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	48
2.3.2 Essais de traction isotherme.....	52
2.3.3 Essais de déformation récupérable .....	57
2.3.4 Génération de contrainte au chauffage et résistivité électrique sous contrainte .....	60
CHAPITRE 3 ESSAIS DE CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE...	67
3.1 Résultats DSC (Ti-50.0at.%Ni) .....	67
3.1.1 Résultats DSC ( $e = 1.9$ ) .....	67
3.1.2 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid sur les comportements thermiques.....	77
3.2 Résultats DSC (Ti-50.7at.%Ni) .....	85
3.2.1 Résultats DSC ( $e = 1.55$ ) .....	85
3.2.2 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportement thermiques .....	92
3.3 Évaluation du taux d'amorphisation par DSC .....	99
CHAPITRE 4 ESSAIS DE TRACTION ISOTHERMES.....	106
4.1 Données brutes des essais de traction (Ti-50.0at.%Ni) .....	106
4.1.1 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportements mécaniques.....	110
4.2 Données brutes des essais de traction (Ti-50.7at.%Ni) .....	117
4.2.1 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportements mécaniques.....	122
4.2.2 Analyse de l'évolution des contraintes caractéristique pour les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni obtenus par la laminage à froid sévère .....	125
CHAPITRE 5 MESURES DES PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES .....	127
5.1 Essais sur la déformation récupérable .....	127
5.1.1 Évolution de la déformation maximale complètement récupérable pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni en fonction des conditions de traitement thermomécanique.....	127

5.1.2	Évolution de la déformation maximale complètement récupérable pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni en fonction des conditions de traitement thermomécanique.....	129
5.2	Essais sur la génération de contrainte au chauffage et de résistivité électrique sous contrainte (Ti-50.0at.%Ni).....	131
5.2.1	Données brutes.....	131
5.3	Évolution de la contrainte générée en fonction de la déformation initiale .....	132
5.4	Évolution de la contrainte générée en fonction du PDA .....	134
CONCLUSIONS.....		137
RECOMMANDATIONS.....		143
ANNEXES		
1:	Analyse dynamo-mécanique (DMA) .....	144
2:	Choix de paramètres sur DMA .....	151
3:	Résultats des essais d'analyse dynamomécanique sur l'alliage Ti-50.0at.%Ni.....	155
4:	Résultats bruts des essais de déformation récupérable au chauffage en flexion sur les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni.....	163
BIBLIOGRAPHIE .....		169

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I	Principales méthodes d'obtention des matériaux nanostructurés.....20
Tableau II	Températures de transformations des alliages Ti-Ni [9].....28
Tableau III	Températures de transformations martensitiques des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni suite à un traitement thermique de référence T = 700°C.....45
Tableau IV	Conditions de laminage à froid des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni.....46
Tableau V	Méthodologie expérimentale des essais DSC pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.....67
Tableau VI	Influence de la taille de grains sur les phases en présence[37] .....71
Tableau VII	Méthodologie expérimentale des essais DSC pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni.....85
Tableau VIII	Volume de la fraction amorphe en fonction (en %) de l'alliage Ti-Ni en fonction du taux de déformation à froid et de type d'alliage.....104
Tableau IX	Méthodologie expérimentale des essais DMA pour alliage Ti-50.0at.%Ni.....156

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1	Diagramme d'état de la transformation austénite → martensite [1].....6
Figure 2	Évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température [14].....7
Figure 3	Apparition et croissance de plusieurs variantes de martensite [16] : (a) phase austénitique; (b) apparition de variantes auto-accomodantes A, B, C, D; (c) croissance des variantes favorisées A (martensite orientée).....9
Figure 4	Chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens [14] : (a) diagramme d'état, (b) courbe contrainte-déformation .....10
Figure 5	Chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet superélastique [1] : (a) diagramme d'état, (b) courbe contrainte-déformation .....12
Figure 6	Schéma des paramètres fonctionnels conditionnant le comportement des AMF [1] .....14
Figure 7	Représentation schématique de l'interrelation entre les paramètres : (a) température de PDA / taille des grains / travail à froid, (b) température de PDA / travail à froid, (c) taille des grains / température de PDA [18] .....18
Figure 8	L'extrusion dans les canaux déviés [23] .....22
Figure 9	Modes de déformation : (a) bandes de cisaillement à l'état sous contrainte, (b) cas de cisaillement pur, (c) cas de cisaillement simple [33] .....23
Figure 10	Distribution de deux types de cisaillement pendant l'extrusion [33] .....24
Figure 11	Évolution de la structure de Cu lors du laminage à froid et de l'extrusion dans les canaux déviés [28] .....25

Figure 12	Méthode de déformation par la torsion à haute pression (THP) [23] .....	26
Figure 13	Diagramme de phases de transformations des alliages Ti-Ni à l'étude [9] .....	28
Figure 14	Structures et diffractogrammes des alliages initialement (à la température de déformation) martensitique et austénitique après THP (N = 5, P = 4 GPa) (a) structure amorphe avec les inclusions nanostructurées (champ clair à gauche ; champ noir à droite) pour l'alliage initialement martensitique à T <sub>d</sub> , (b) structure B2 nanostructurée (champ noir, communément appelé « sel et poivre ») pour alliage initialement austénitique à T <sub>d</sub> [9] .....	29
Figure 15	Demi-largeur de ligne de rayon X <sub>B2</sub> en fonction du nombre de révolutions pour différents alliages : initialement martensitique (●), prémartensitique (▲) et austénitique (○) après THP à température ambiante [9] .....	30
Figure 16	Structure et diffractogramme d'alliage Ti-47at.%Ni-3at.%Fe ayant subi une déformation par la THP à la température de déformation T = -196 °C, N = 5, P = 4 GPa (image champ noir) [9] .....	31
Figure 17	Structure et diffractogramme d'alliage Ti-48.5at.%Ni après la THP, N = 10, P = 4 GPa (a) T <sub>d</sub> = 270 °C (b) T <sub>d</sub> = 350 °C [9] .....	32
Figure 18	Structure et diffractogramme d'alliage Ti-50.7at.%Ni après THP, N = 10, P = 4 GPa (a) T <sub>d</sub> = 200°C; (b) T <sub>d</sub> = 250°C; (c) T <sub>d</sub> = 400°C [9] .....	33
Figure 19	Évolution de la microdureté d'un alliage TiNi en fonction : (a) de nombre de révolutions (P = 4 GPa) et (b) de la pression applique lors THP (N = 5) [9] .....	35
Figure 20	Structure et diffractogramme de l'alliage Ti-50.7%at.Ni après THP: (a) N = 5, P = 4GPa, (b) N = 5, P = 8GPa (champs clairs) [9] .....	36
Figure 21	La fraction volumique de la phase amorphe en fonction du taux de déformation réelle induit par le laminage à froid pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni [5] .....	37

Figure 22	Évolution de microdureté Vickers en fonction du travail à froid pour l'alliage Ti-50.2at.%Ni (condition d'essai - 300 g x 15 sec) [6] .....	38
Figure 23	Formation des bandes de cisaillement dans l'alliage Ti-50.0at.%Ni pendant le laminage à froid sévère [6] .....	39
Figure 24	Essai DSC démontrant la cristallisation de l'alliage Ti-50.3at.%Ni suite à la THP, N = 10 ( $\epsilon = 6.7$ , P = 6 GPa) (structure initialement amorphe et nanostructurée) [37] .....	41
Figure 25	Laminoir à froid de mode quatre FENN .....	44
Figure 26	Schéma des conditions de la mise en forme et du traitement thermique post déformation des deux alliages étudiés : (a) alliage Ti-50.0at.%Ni, (b) alliage Ti-50.7at.%Ni .....	47
Figure 27	Courbe typique d'un essai DSC .....	49
Figure 28	Appareil de calorimétrie différentielle à balayage : (a) l'appareil de mesure, (b) schéma interne des fournaies .....	50
Figure 29	Schéma de courbes typiques de traction des AMF (1) déformé à la rupture $\epsilon_{rupture}$ et (2) à une $\epsilon < \epsilon_{rupture}$ : (a) domaine martensitique : comportement mémoire de forme (b) domaine austénitique : comportement superélastique .....	53
Figure 30	Schéma DSC représentant l'état de phase suite à une trempe à la température ambiante ou à l'eau glacée et les deux chemins thermiques menant à un essai de traction à $T_d = 40^\circ\text{C}$ [13] .....	55
Figure 31	Chemin thermique utilisé dans le cadre des essais de traction isothermes [13] .....	56
Figure 32	Banc d'essai utilisé pour les tests de traction isothermes .....	57
Figure 33	Représentation schématique de la séquence thermomécanique d'un essai de déformation récupérable en flexion .....	58
Figure 34	Représentation schématique de l'expérimentation de la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) : (a) déformation de l'échantillon à $T_d \approx M_s$ , (b) récupération de la forme suite au chauffage au-dessus de $A_f$ .....	59

Figure 35	Schéma du mécanisme de génération de contrainte au chauffage [11].....	61
Figure 36	Courbes typiques d'essais de la contrainte générée/résistivité électrique pour un alliage Ti-50.0at.%Ni (CW : $e = 0.88$ PDA = $500^{\circ}\text{C}$ ): (a) en fonction de la température de l'échantillon; (b) en fonction de la déformation et de la température de l'échantillon.....	63
Figure 37	Schéma du banc d'essai et du branchement du système de mesure de la résistivité électrique [13].....	65
Figure 38	Banc d'essai pour la mesure de la résistivité électrique.....	66
Figure 39	Thermogramme DSC et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après un CW : $e = 1.9 + \text{PDA}$ .....	68
Figure 40	L'explication thermodynamique simplifiée de la présence de la phase R et de l'influence de la taille de grains sur la transformation martensitique. (1) cas de l'équilibre thermodynamique en présence d'une structure conventionnelle ( $d \sim 20 \mu\text{m}$ ); (2) cas d'équilibre thermodynamique en présence de la structure affinée ( $60 < d < 100 \text{ nm}$ ) [44].....	73
Figure 41	Influence du recuit post déformation sur la chaleur latente de transformation suite au CW : $e = 1.9$ pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.....	75
Figure 42	Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite au CW : $e = 1.9$ pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.....	76
Figure 43	Thermogramme DSC [13] et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après un CW : $e = 0.3 + \text{PDA}$ .....	78
Figure 44	Thermogramme DSC [13] et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après un CW : $e = 0.88 + \text{PDA}$ .....	81
Figure 45	Influence du recuit post déformation sur la chaleur latente de transformation suite aux CW : (a)-(b) $e = 0.30-0.88$ [13], (c) $e = 1.9$ pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni .....	83

Figure 46	Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite aux CW : $e = 0.3; 0.88$ [13] et 1.9 pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.....	84
Figure 47	Thermogramme DSC et images MET de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW : $e = 1.55 + \text{PDA}$ .....	86
Figure 48	Influence du traitement post déformation sur la chaleur latente de transformation suite au CW : $e = 1.55$ pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni.....	90
Figure 49	Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite au CW : $e = 1.55$ pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni.....	91
Figure 50	Thermogramme DSC [13] et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW : $e = 0.3 + \text{PDA}$ .....	93
Figure 51	Thermogramme DSC de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW : $e = 0.77 + \text{PDA}$ [13].....	94
Figure 52	Influence du traitement thermique post déformation sur la chaleur latente de transformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni ; (a)-(b) CW : $e = 0.30-0.77$ [13], (c) CW : $e = 1.55$ .....	97
Figure 53	Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; (a)-(b) CW : $e = 0.30-0.77$ [13] et (c) CW : $e = 1.55$ .....	98
Figure 54	Thermogrammes DSC des alliages : (a) Ti-50.0at.%Ni, CW : $e = 0.3-1.9$ et (b) Ti-50.7at.%Ni, CW : $e = 0.3-1.55$ .....	100
Figure 55	Influence du taux de travail à froid sur l'évolution de l'énergie et de la température de début de cristallisation : (a) alliage Ti-50.0at.%Ni et (b) alliage Ti-50.7at.%Ni).....	101
Figure 56	Évolution de l'énergie de cristallisation d'alliage Ti-Ni en fonction de la composition chimique d'alliage (vitesse de balayage $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ) [49] .....	102
Figure 57	Représentation de l'influence du taux de chauffage pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni amorphe [27] .....	103

Figure 58	Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni : e = 1.9 + PDA à T = 350-700°C (a-f).....	107
Figure 59	Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni : e = 0.88 + PDA à T = 200-700°C (a-h) [13] .....	108
Figure 60	Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni : e = 0.30 + PDA à T = 200-700°C (a-h) [13] .....	109
Figure 61	Schéma des paramètres fonctionnels d'un alliage à mémoire de forme dans l'espace [ $\sigma$ -T] .....	111
Figure 62	Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, e = 0.30 : (a) PDA = 200-300°C, (b) PDA = 400-450°C, (c) PDA = 500 et 700°C; e = 0.88 : (d) PDA = 300-350°C, (d) PDA = 400-450°C, (e) PDA = 500 et 700°C; e = 1.9 : (g) PDA = 350-400°C, (h) PDA = 450-500°C, (i) PDA = 700°C .....	113
Figure 63	Évolution de $\Delta T$ et $\Delta \sigma$ en fonction du traitement thermique post déformation pour l'alliage Ti-50.0Ni : (a) e = 1.9; (b) e = 0.88 et (c) e = 0.3 .....	115
Figure 64	Effet de mémoire de forme et superélastique.....	116
Figure 65	Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW : e = 1.55 + PDA à T = 350-700°C (a-f).....	118
Figure 66	Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW : e = 0.3 + PDA à T = 200-700°C (a-e) .....	119
Figure 67	Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW : e = 0.77 + PDA à T = 200-700°C (a-e) .....	120
Figure 68	Influence de la teneur en nickel d'un alliage Ti-Ni sur les propriétés : (a) plage de contrainte; (b) plage de température (c) fenêtre superélastique [1] .....	121
Figure 69	Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, CW : e = 0.30 : (a) PDA = 200-300°C, (b) PDA = 400-450°C, (c) PDA = 700°C; CW : e = 0.77 : (d) PDA = 300°C, (e) PDA = 400-450°C, (f) PDA = 700°C;	

	CW : e = 1.55 : (g) PDA = 350-400°C, (h) PDA = 450-500°C, (i) PDA = 600-700°C .....	124
Figure 70	Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, CW : e = 1.9 : (a) PDA = 350-400°C, (b) PDA = 450-500°C, (c) PDA = 700°C et pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, CW : e = 1.55 : (d) PDA = 350-400°C, (e) PDA = 450-500°C, (f) PDA = 600-700°C .....	126
Figure 71	Déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, $T_d \approx M_s$ : (a) CW : e = 0.30, (b) CW : e = 0.52, (c) CW : e = 0.88 et (d) CW : e = 1.9 (les résultats de (a) à (c) ont été obtenus par [13]).....	128
Figure 72	Déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, $T_d \approx M_s$ : (a) CW : e = 0.30, (b) CW : e = 0.77, (c) CW : e = 1.55 (les résultats de a-b ont été obtenus par [13]) .....	130
Figure 73	Contrainte générée au chauffage en fonction de la température de balayage pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suite à un CW : e = 1.9: (a) PDA = 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 700°C.....	132
Figure 74	Évolution de la contrainte générée au chauffage en fonction de la déformation initiale pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) CW : e = 0.30 [13], (b) CW : e = 0.52 [13], (c) CW : e = 0.88 [13], (d) CW : e=1.9 .....	133
Figure 75	Évolution de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) CW : e = 0.30 [13], (b) CW : e = 0.52 [13], (c) CW : e = 0.88 [13], (d) CW : e = 1.9 .....	134
Figure 76	Évolution de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) et de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; (a) CW : e = 0.30 [13], (b) CW : e = 0.52 [13], (c) CW : e = 0.88 [13], (d) CW : e = 1.9 .....	135
Figure 77	L'évolution des propriétés fonctionnelles en fonction du traitement thermomécanique et de la structure .....	142

Figure 78	Sollicitation sinusoïdale et réponse d'un matériau.....	145
Figure 79	Présentation des paramètres de DMA : (a) relations entre $E'$ , $E''$ et $E^*$ ; (b) représentation des coefficients $E'$ et $E''$ .....	146
Figure 80	Fixation utilisée pour la flexion trois points .....	147
Figure 81	Courbes typiques d'un essai DMA de $E'$ et déplacement en fonction de la température, (a) sans phase R; (b) avec phase R.....	148
Figure 82	Coupe du DMA 7e [50].....	150
Figure 83	Influence du taux de balayage sur les températures de transformation martensitiques.....	153
Figure 84	Effet de la fréquence de sollicitation sur le module élastique en fonction de la température.....	154
Figure 85	Thermogrammes DSC et DMA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suit à un CW : $e = 1.9 + PDA$ (a) PDA = 300°C, (b) PDA = 350°C, (c) PDA = 400°C, (d) PDA = 450°C.....	158
Figure 86	Thermogrammes DSC et DMA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suit à un CW : $e = 1.9 + PDA$ et PDA = 500°C.....	159
Figure 87	Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA ; CW : $e = 1.9$ pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) résultats obtenus par DSC et (b) par DMA.....	161
Figure 88	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW : $e = 1.55$ , $T_d \approx M_s$ (les flèches indiquent l'apparition d'une déformation maximale complètement récupérable : $\epsilon_r^{\max}$ ).....	164
Figure 89	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW : $e = 1.9$ , $T_d \approx M_s$ (les flèches indiquent l'apparition d'une déformation maximale complètement récupérable : $\epsilon_r^{\max}$ ).....	165
Figure 90	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW : $e = 0.30$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	165

Figure 91	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW : $e = 0.52$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	166
Figure 92	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW : $e = 0.88$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	166
Figure 93	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW : $e = 0.30$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	167
Figure 94	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW : $0.56$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	167
Figure 95	Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW : $e = 0.77$ , $T_i \approx M_s$ [13].....	168

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

AMF	Alliage à mémoire de forme
NsM	Matériaux nanostructurés ( <i>Nanostructured Materials</i> )
SME	Effet de mémoire de forme ( <i>shape memory effect</i> )
SE	Effet superélastique ( <i>superelastic effect</i> )
TMT	Traitement thermomécanique ( <i>thermomechanical treatment</i> )
PDA	Traitement thermique post déformation ( <i>post-deformation annealing</i> )
Ti-50.0at.%Ni	Alliage à mémoire de forme Ti-Ni contenant 50.0% atomique de nickel (alliage dit équiatomique)
Ti-50.7at.%Ni	Alliage à mémoire de forme Ti-Ni contenant 50.7% atomique de nickel (alliage dit riche en nickel)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential scanning calorimetry</i> )
DMA	Analyse dynamo-mécanique ( <i>Dinamic mechanical analysis</i> )
MET	Microscopie électronique à transmission
MES	Module d'énergie stockée (module élastique)
DPS	Déformation plastique sévère
ECD	Extrusion dans les canaux déviés
CW	Travail à froid ( <i>cold-work</i> )
B19'	Phase martensitique (aussi désignée par la notation « M »)
B2	Phase austénitique (aussi désignée par la notation « A »)
R	Phase R
TRMT	Intervalle de température de la transformation martensitique ( <i>temperature range of martensitic transformations</i> )
$A_s$ , ( $A_s^\sigma$ )	Température de début de la transformation martensitique inverse sous contrainte nulle (sous contrainte non-nulle), °C
$A_f$ , ( $A_f^\sigma$ )	Température de fin de la transformation martensitique inverse sous contrainte nulle (sous contrainte non-nulle), °C

$M_s, (M_s^\sigma)$	Température de début de la transformation martensitique directe sous contrainte nulle (sous contrainte non-nulle), °C
$M_f, (M_f^\sigma)$	Température de fin de la transformation martensitique directe sous contrainte nulle (sous contrainte non-nulle), °C
$R_s$	Température de début de la transformation R, °C
$R_f$	Température de fin de la transformation R, °C
$M_s^\sigma, (M_d)$	Température à laquelle la transformation martensitique directe n'a pas lieu sous l'effet d'une augmentation de la contrainte, °C
$T_d$	Température de déformation, °C
$\varepsilon$	Déformation conventionnelle $[\Delta l/l]$ , %
$e$	Déformation réelle $[\ln(l/l_0)]$
$\varepsilon_i$	Déformation initiale, %
$\varepsilon_{rés}$	Déformation résiduelle, %
$\varepsilon_p$	Déformation permanente, %
$\varepsilon_e$	Déformation élastique, %
$\varepsilon_r$	Déformation récupérable, %
$\varepsilon_r^{max}$	Déformation maximale complètement récupérable, %
$\varepsilon_{i, gen}$	Déformation à la contrainte générée maximale, %
$\sigma_{Ms}$	Contrainte de début de la transformation martensitique directe (température constante), MPa
$\sigma_{Mf}$	Contrainte de fin de la transformation martensitique directe (température constante), MPa
$\sigma_{As}$	Contrainte de début de la transformation martensitique inverse (température constante), MPa
$\sigma_{Af}$	Contrainte de fin de la transformation martensitique inverse (température constante), MPa
$\sigma_{cr}$	Contrainte critique de la réorientation de la martensite ou de la transformation de phase, MPa
$\sigma_y$	Limite d'écoulement du matériau, MPa
$\sigma_{UTS}$	Limite à la rupture, MPa

$\sigma_{gen}$

Contrainte générée au chauffage, MPa

## INTRODUCTION

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des matériaux qui ont la capacité de récupérer leur forme suite à d'importantes déformations (de l'ordre de 8%). Les propriétés exceptionnelles de ces alliages sont associées à une transformation de phase martensitique à l'état solide. Cette dernière peut être réalisée avec un cycle de chargement / déchargement thermique (chauffage et refroidissement) ou mécanique (application / relâchement d'une force) ou dans le cadre d'un cycle combiné.

Les deux principaux comportements thermomécaniques des AMF sont : (1) l'effet mémoire de forme (SME) et (2) l'effet superélastique (SE). La nature thermosensible des AMF fait en sorte que les propriétés fonctionnelles (la déformation récupérable et la contrainte générée) varient fortement en fonction de la composition chimique et l'historique thermomécanique de l'alliage qui se reflète en son état structural. Par conséquent, en modifiant la structure et la microstructure des alliages Ti-Ni à mémoire de forme par la mise en forme à froid (*CW : cold-work*) suivi d'un traitement thermique post déformation (*PDA : post-deformation annealing*), il est possible d'ajuster et améliorer leurs propriétés fonctionnelles (déformation récupérable, génération de contrainte), mécaniques (limite d'écoulement, contrainte critique de la transformation martensitique) et thermiques (températures de transformations martensitiques).

Généralement, les traitements thermomécaniques classiques (TTM) sont réalisés par les procédés tels que laminage ou tréfilage et dont le niveau de déformation est relativement faible variant entre 20 et 40%. Il est connu, que la formation d'une substructure de dislocations polygonisée avec la taille de grains de 30  $\mu\text{m}$  et de sous grains de 0.1-1  $\mu\text{m}$  suite à un CW + PDA classique améliore considérablement les propriétés fonctionnelles des alliages titane-nickel à mémoire de forme [1].

Néanmoins, il est possible d'augmenter le niveau de déformation par la technique de laminage à froid jusqu'à 70-90% (déformation réelle  $e = 1.2-2$ ) et de former ainsi une structure partiellement amorphe et nanocristalline [2-8]. Le traitement thermique post déformation de cette structure amorphe mène à la formation d'une structure nanocristalline homogène [9]. Il est connu que les propriétés mécaniques telles que la limite d'écoulement et la contrainte critique de la transformation martensitique influencent significativement les propriétés fonctionnelles des AMF. Les résultats des essais sur les propriétés mécaniques des alliages Ti-Ni nanostructurés ont donné une très haut limite d'écoulement (2500-2600 MPa) et une elongation à la rupture (100-200%), ce qui laisse présager un potentiel de ces traitements en ce qui concerne des propriétés fonctionnelles de ces derniers [10-12]. Aujourd'hui, on ne trouve pas dans la littérature les résultats de l'évolution de propriétés fonctionnelles des AMF nanostructurés à base de Ti-Ni.

Pour répondre à cette problématique, le premier objectif de ce projet vise une caractérisation systématique des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles de deux alliages Ti-Ni nanostructurés obtenus par le laminage à froid sévère ( $e = 1.55-1.9$ ) et les traitements thermiques post déformation. Le deuxième objectif est la comparaison de ces résultats avec les résultats précédents [13] sur les mêmes alliages, mais soumis à des taux de déformation à froid plus faibles ( $e = 0.3-0.88$ ), ce qui permet d'avoir une vue globale sur l'évolution des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles en fonction du taux de déformation à froid et l'état structural des alliages.

Les techniques classiques de caractérisation des matériaux telles que la calorimétrie, l'analyse dynamomécanique, la résistivité électrique et les essais de traction sont utilisées afin de déterminer les propriétés thermiques et mécaniques des alliages sélectionnés. De plus, les techniques spécifiques aux AMF telles que la mesure de la récupération de forme ainsi que de la génération de contrainte sont employées afin de caractériser ses propriétés fonctionnelles. La microscopie électronique à transmission

permet d'identifier l'état structural pour chaque niveau de travail à froid et chaque température du traitement thermique post déformation.

Dans le cadre de ce projet, les essais sont réalisés sur un alliage Ti-Ni équiatomique (Ti-50.0at.%Ni) et un alliage Ti-Ni riche en nickel (Ti-50.7at.%Ni) ayant été tous deux soumis à un travail à froid sévère (pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni CW :  $e = 1.9$  et pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni CW :  $e = 1.55$ ) suivis de sept températures de traitement thermique post déformation (PDA = 350, 400, 450, 500, 550, 600 et 700°C). Les résultats obtenus pour les niveaux de travail à froid CW :  $e = 0.3-0.88$  (mémoire de V. Demers) sont utilisés pour réaliser une étude comparative et donner une vue globale sur l'évolution de propriétés mécaniques, fonctionnelles et thermiques de ces alliages en fonction des conditions de traitements thermomécaniques.

## CHAPITRE 1

### ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME ET TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES

Cette section expose les notions générales propres aux alliages à mémoire de forme (AMF). L'explication des différents mécanismes qui régissent le comportement de ces alliages permettra une meilleure compréhension de la problématique soulevée dans ce projet. Dans un premier temps, la théorie proprement dite sur la transformation martensitique est traitée. Par la suite, une introduction des principaux comportements fonctionnels des AMF est effectuée.

#### 1.1 Notions générales sur la transformation martensitique

##### 1.1.1 Définitions et terminologie

Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels. L'appellation « mémoire de forme » ne recouvre qu'une partie des différents aspects de leur comportement. Ces matériaux tirent leurs propriétés de l'existence d'une transformation de phase austénite → martensite réversible à l'état solide. Le terme « transformation martensitique » désigne des transitions se produisant dans un certain nombre d'alliages et présentant des caractéristiques analogues décrites par la définition suivante :

la transformation martensitique est une transition structurale **displacive** du **premier ordre** présentant une déformation **homogène** d'un réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement.

Une transformation *displacive*, ou militaire, est une transformation de la phase mère (austénite) vers une nouvelle structure (martensite) et se caractérise par un déplacement des atomes inférieur à la distance interatomique. L'absence du phénomène de diffusion, c'est-à-dire, du déplacement atomique sur de longues distances, rend la transformation martensitique quasi-instantanée.

Une transformation du *premier ordre* présente au moment de la transition, une discontinuité des grandeurs physiques reliées aux dérivées premières des potentiels thermodynamiques. Pour un état d'avancement donné de la transformation, il y a donc coexistence de la phase transformée et de la phase mère. Cette coexistence de deux phases distinctes impose la présence d'interfaces qui sont des plans invariants en dimension et en orientation, appelés plans d'habitats.

Une déformation *homogène* signifie que le mouvement des atomes est coopératif, chaque atome se déplaçant vers sa nouvelle position grâce au déplacement des atomes voisins, comme cela se produit lors du maclage. Il n'y a donc pas, durant la transformation, de variation de la composition chimique et du degré d'ordre atomique.

La transformation martensitique n'a pas lieu à température constante du fait de présence de défauts internes et se développe dans le matériau au fur et à mesure de l'avancement de la transformation. Celle-ci apparaît au refroidissement à une température appelée  $M_s$  (*martensite start*) par nucléation et croissance de la martensite dans la phase mère, et devient complète à la température  $M_f$  (*martensite finish*). Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases. A température croissante, la transformation inverse débute à une température  $A_s$  (*austénite start*) pour devenir complète à une température  $A_f$  (*austénite finish*).

La transformation de phase martensitique peut être induite par une variation de la température mais également par l'application d'une contrainte externe. Selon la relation de Clausius-Clayperon, l'évolution des températures de transformation de phase en fonction de la contrainte externe est donnée par :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta S}{V_0 \Delta \epsilon} \quad (1.1)$$

où  $\Delta S$  est la variation de l'entropie,  $\Delta \epsilon$  est la variation de la déformation macroscopique pendant la transformation et  $V_0$  est le volume initial du cristal non déformé. En

supposant  $\Delta S$  et  $\Delta \varepsilon$  indépendants de la température, cela revient à supposer que le terme de droite de l'équation Clausius-Clayperon est une constante et l'équation devient une relation linéaire entre la contrainte externe et la température à l'équilibre de la transformation. Les transformations martensitiques se caractérisent alors principalement par un diagramme d'état ( $\sigma$ , T) qui indique, selon les valeurs de la contrainte  $\sigma$  et de la température T, si le matériau se trouve dans le domaine austénitique (dite phase à haute température ou phase-mère), martensitique (dite phase à basse température) ou dans la zone où les deux phases coexistent (figure 1).

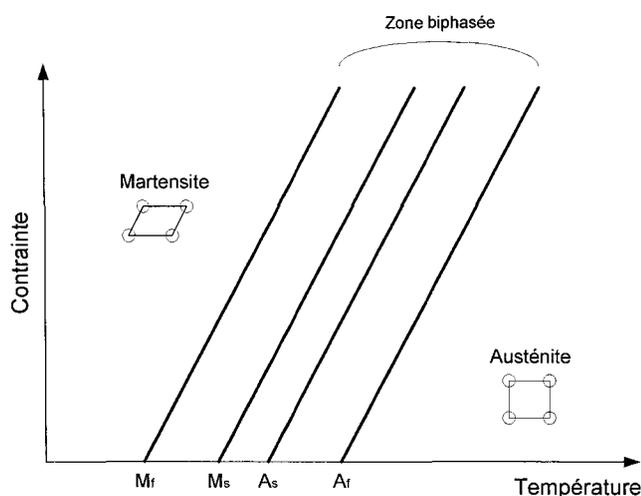


Figure 1 Diagramme d'état de la transformation austénite  $\rightarrow$  martensite [1]

La transformation martensitique modifiant les caractéristiques physiques du matériau, les températures critiques de transformation peuvent ainsi être déterminées par l'examen de toute propriété sensible à la modification de structure. Les techniques expérimentales qui permettent de déterminer les températures  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$  et  $A_f$  sont :

- la résistivité électrique : la résistivité électrique de la phase martensitique est généralement différente de celle de la phase austénitique.
- la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : comme toute transformation de phases, les transformations martensitiques présentent un

effet exothermique pendant le refroidissement et un effet endothermique au chauffage.

### 1.1.2 Notions thermodynamiques fondamentales

La transformation martensitique est régie par les lois thermodynamiques, et il est possible de représenter l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température. Selon la relation de Gibbs, l'évolution de l'énergie libre d'un matériau dépend de la température de ce dernier. De plus, pour un matériau qui manifeste une transformation de phase à l'état solide, il existe une température d'équilibre «  $T_0$  » pour laquelle les deux phases sont stables. La figure 2 présente un schéma de l'évolution de l'énergie libre de la martensite «  $G^M$  » et de l'austénite «  $G^A$  » en fonction de la température.

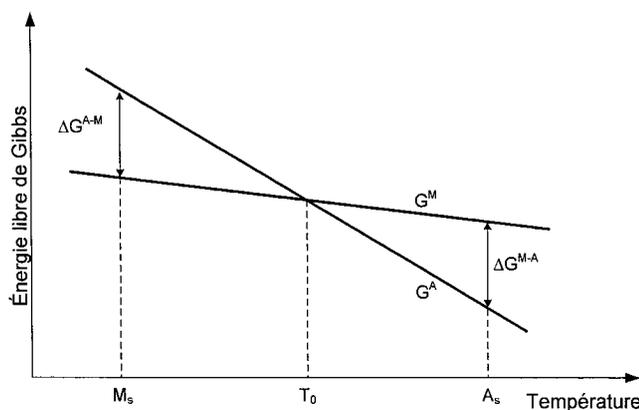


Figure 2 Évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température [14]

«  $\Delta G^{A-M}$  » est la variation de l'énergie libre du système à une certaine température lorsque les deux phases coexistent, «  $T_0$  » est la température de transition. La différence de l'énergie de Gibbs entre les deux phases produit la force motrice pour les transformations. Cette différence dépend de la température du système ainsi que de la contrainte externe appliquée [15]. Par définition, les conditions thermodynamiques définissant l'équilibre d'un composé stipulent que son énergie libre doit être minimum.

La phase austénitique est thermodynamiquement stable pour des températures supérieures à  $T_0$  car  $G^A < G^M$  alors que la phase martensitique est thermodynamiquement stable pour des températures inférieures à  $T_0$  car  $G^M < G^A$ .

À l'équilibre thermodynamique ( $T = T_0$ ) :

$$\Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad (1.2)$$

où «  $\Delta H$  » est le changement d'enthalpie associée à la transformation et «  $\Delta S$  » est le changement d'entropie de transformation. Or, les transitions du premier ordre, telles que la transformation martensitique, se distinguent par le fait qu'à la température de transition «  $T_0$  », «  $S^A$  » n'est pas égale à «  $S^M$  ». Il existe donc un changement d'enthalpie «  $\Delta H$  » associé à la transformation à l'équilibre, ce qui implique un dégagement ou une absorption de chaleur entre le système (l'échantillon lui-même) et le milieu extérieur. Ainsi, pour la transformation directe « austénite  $\rightarrow$  martensite », il y aura dégagement de chaleur (transformation exothermique) car  $\Delta H < 0$ . De la même façon, pour la transformation inverse « martensite  $\rightarrow$  austénite », il y aura absorption de chaleur (transformation endothermique) car  $\Delta H > 0$ . Ainsi, lors d'une calorimétrie on se sert de ces phénomènes thermodynamiques afin de caractériser les transformations de phase, d'obtenir les températures de transformation de phase et déterminer l'hystérésis thermique.

## 1.2 Propriétés fonctionnelles des AMF

Le comportement des AMF dépend essentiellement de la composition chimique de l'alliage ainsi que de son historique thermomécanique. Cette section présente les deux principales propriétés fonctionnelles de ces matériaux que sont l'effet mémoire de forme et l'effet superélastique.

### 1.2.1 Effet mémoire de forme simple sens<sup>1</sup>

L'effet mémoire de forme résulte d'une transformation martensitique, généralement à faible hystérésis et de caractère thermoélastique. Ainsi un échantillon déformé à l'état martensitique de plusieurs pourcents de façon permanente, retrouve sa forme initiale par réchauffage dans l'état austénitique (figure 3).

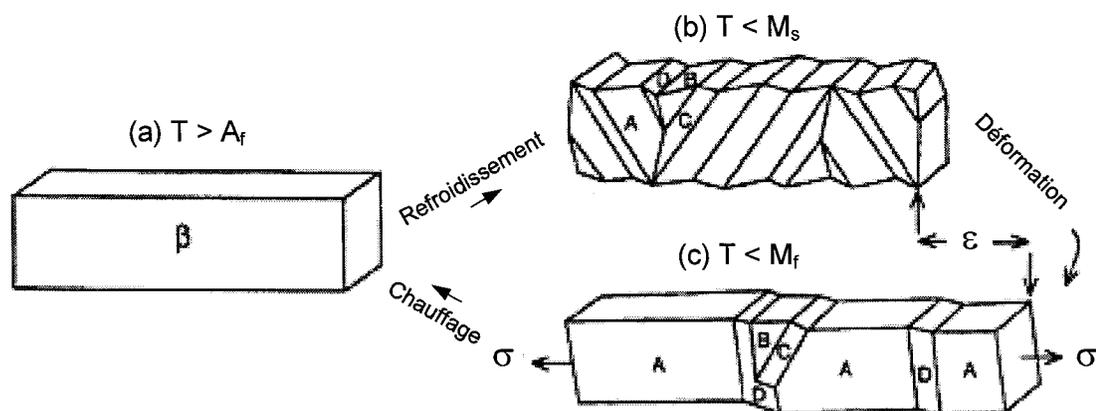


Figure 3 Apparition et croissance de plusieurs variantes de martensite [16] : (a) phase austénitique; (b) apparition de variantes auto-accomodantes A, B, C, D; (c) croissance des variantes favorisées A (martensite orientée)

Si l'on porte un échantillon à basse température, libre de toute contrainte, l'austénite va se transformer en 24 variantes possibles équiprobables de martensite. Ces variantes sont appelées variantes auto-accomodantes (figure 3a-b). Les déformations de cisaillement associées à chaque variante se compensent de façon à ce que la forme globale macroscopique de l'échantillon reste inchangée. Lorsque, dans cet état, on soumet l'échantillon à une contrainte, celui-ci peut subir une déformation dont une grande partie subsistera après cessation de la contrainte. Cette déformation «pseudo plastique» est due

<sup>1</sup> Il existe aussi un effet appelé « l'effet mémoire de forme double sens » qui est caractérisé une reprise de forme par simple refroidissement sans contrainte externe appliquée. Cet effet n'est pas traité dans ce projet.



nulle (aucune déformation macroscopique). À cette étape du cycle thermomécanique, la martensite obtenue est qualifiée d'auto-accommodante et différentes variantes sont créées.

**Déformation (b) :** une contrainte (charge et décharge) est appliquée à température constante ABCDE (figure 4b et la séquence (b) sur la figure 4a); il n'y a pas de transformation de phase mais une réorientation des variantes de la martensite pendant le chargement et un retour élastique lors du déchargement (apparition d'une déformation résiduelle). Donc, la première section de la courbe représente la déformation élastique de la martensite auto-accommodante (A-B). Par la suite, la martensite se réoriente à partir de la contrainte critique de réorientation ( $\sigma_{cr}^M$ ) qui forme le plateau de réorientation (B-C). Une augmentation subséquente de la contrainte favorise la déformation élastique de la martensite orientée (C-D); puis, un déchargement (D-E) engendre une déformation résiduelle ( $\epsilon_{rés}$ ).

**Chauffage (c) :** l'échantillon déformé est chauffé jusqu'à une température  $T_2$  sous contrainte nulle. Lors de la séquence (c), la déformation résiduelle obtenue pendant le déchargement disparaît suite à la transformation de phase inverse « martensite  $\rightarrow$  austénite » induite par un chauffage jusqu'à une température  $T_2$  supérieure à  $A_f$  (E-A). Pendant cette transformation, l'échantillon AMF reprend sa forme initiale si aucune contrainte externe n'est appliquée sur ce dernier pour empêcher cette reprise de forme.

Donc, la transformation martensitique est accompagnée d'une déformation qui est réversible, ce qui n'est pas le cas pour les déformations obtenues par glissement. La caractéristique principale de l'effet mémoire de forme simple sens réside alors dans le fait que la déformation résiduelle «  $\epsilon_{rés}$  » infligée au matériau à l'état martensitique peut être totalement ou en partie récupérée lors du chauffage à partir de la température  $A_s$  jusqu'à une température supérieure à  $A_f$ .

### 1.2.2 Effet superélastique

La superélasticité résulte de la formation et de la réversion totale de variantes de martensite induites sous contrainte à des températures proches mais supérieures à la température de transformation  $A_f$  (figure 5a-b)

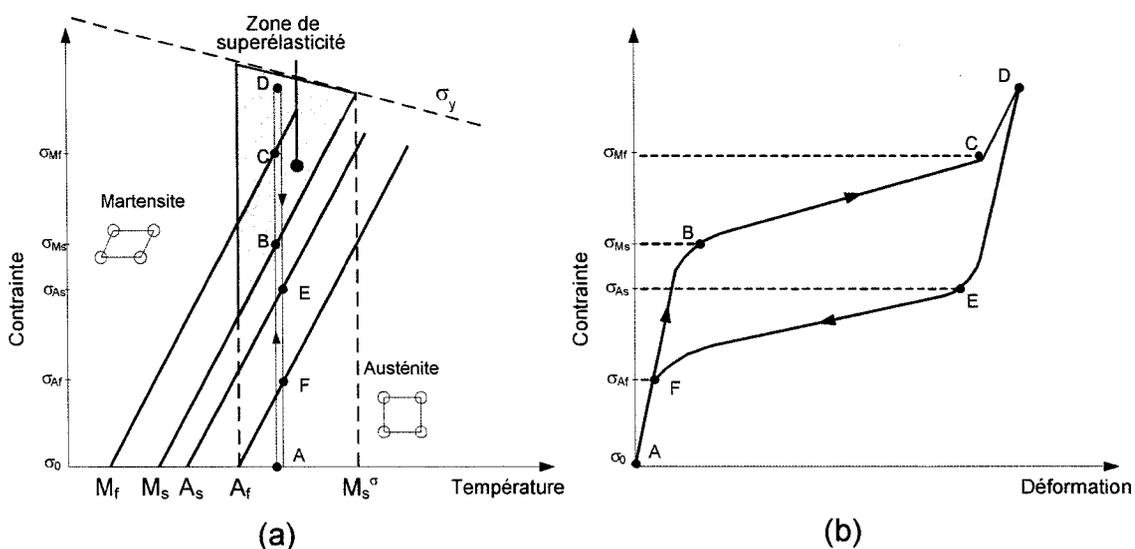


Figure 5 Chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet superélastique [1] : (a) diagramme d'état, (b) courbe contrainte-déformation

Alors, le comportement superélastique est observé pour un chargement thermomécanique correspondant à la séquence « A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  E  $\rightarrow$  F  $\rightarrow$  A » présentée à la figure 5.

La zone « A  $\rightarrow$  B » représente le comportement purement élastique de la phase austénitique. La contrainte croît d'un chargement nul à la contrainte d'initiation de la transformation directe ( $\sigma_0 \rightarrow \sigma_{Ms}$ ). Lors de la séquence « B  $\rightarrow$  C », la déformation est réalisée par le mécanisme de la transformation martensitique. La contrainte passe par le chargement de début et de fin de la transformation de phase directe ( $\sigma_{Ms} \rightarrow \sigma_{Mf}$ ). C'est à l'intérieur de cette zone que la transformation de phase de l'austénite vers la martensite

se produit. Une augmentation de la contrainte fera en sorte que la martensite transformée (orientée) se déformera élastiquement « C → D ».

Lors de la séquence de déchargement « C → D → E → F → A », la martensite précédemment induite se retransforme en austénite et l'échantillon retrouve sa forme initiale. L'allure générale de la décharge « D → E → F → A » est analogue à celle de la charge « A → B → C » avec cependant une hystérésis, puisque les contraintes de début et de fin de transformation inverse ( $\sigma_{As}$  et  $\sigma_{Af}$ ) diffèrent des contraintes de début et de fin de transformation directe ( $\sigma_{Ms}$  et  $\sigma_{Mf}$ ). Cette hystérésis est due aux frottements internes accompagnant les transformations de phase.

Il existe une température  $M_s^\sigma$  à partir de laquelle la contrainte d'écoulement plastique de l'austénite devient inférieure à la contrainte de changement de phase. La figure 5 (voir la zone rouge) présente l'enveloppe fonctionnelle de l'effet superélastique («fenêtre de superélasticité»). Pour des températures supérieures à  $M_s^\sigma$ , la transformation martensitique sous contrainte n'est plus possible car l'énergie d'activation de la transformation martensitique (par maclage) est maintenant plus importante que l'énergie nécessaire au déplacement des dislocations (glissement). En d'autres mots, pour une température supérieure à  $M_s^\sigma$ , l'application d'une contrainte croissante fera en sorte que l'échantillon subira une déformation plastique permanente non réversible semblable aux matériaux conventionnels. Somme toute, afin de pouvoir avoir un comportement superélastique complet :

1. la température de déformation  $T_d$  doit être plus élevée que la température  $A_f$ ;
2. la température  $A_f$  doit être inférieure à la température  $M_s^\sigma$ ;
3. la contrainte appliquée doit être inférieure à la limite d'écoulement pour ne pas passer dans le domaine de la déformation plastique de la martensite.

### 1.2.3 Schéma général englobant tous les comportements des AMF

Pour conclure, la figure 6 propose un schéma simplifié du comportement d'un alliage à mémoire de forme en fonction de la température.

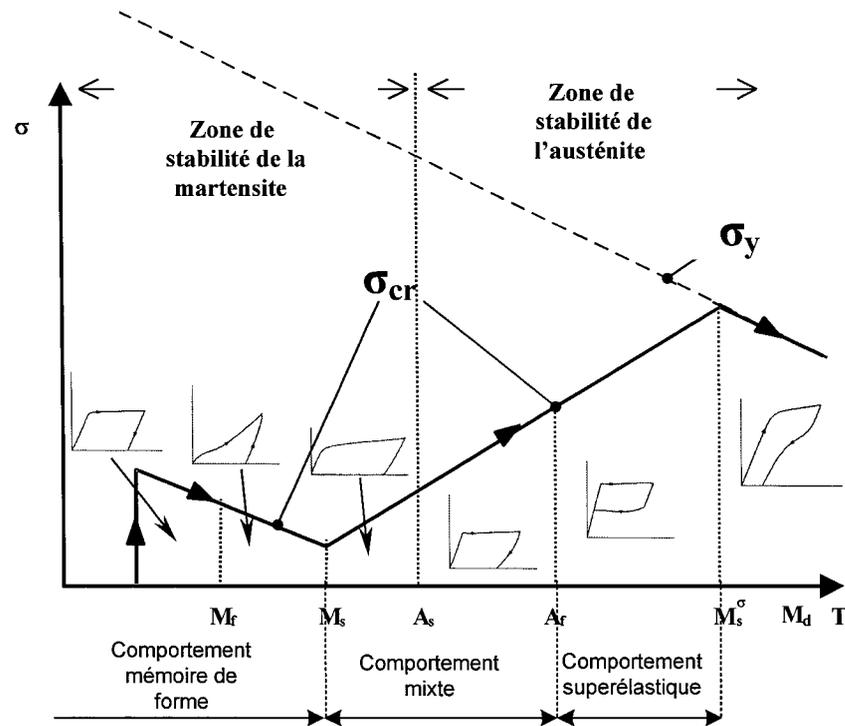


Figure 6 Schéma des paramètres fonctionnels conditionnant le comportement des AMF [1]

De plus, ce schéma indique l'évolution de la limite d'écoulement du matériau et ainsi que son comportement en traction pour différentes plages de température.

La contrainte critique de réorientation de la martensite «  $\sigma_{cr}$  » diminue en fonction de la température jusqu'à la température  $M_s$ . Par la suite, la contrainte critique de la transformation de phase austénitique augmente en fonction de la température selon la relation de Clausis-Clayperon. Considérant cette frontière, il est donc possible d'obtenir la phase martensitique pour des températures supérieures à  $A_f$  lorsque la contrainte appliquée est suffisamment élevée. Ce phénomène est à la base de l'effet superélastique.

Finalement, il existe une température limite  $M_s^\sigma$  où la transformation de phase sous contrainte n'est plus possible. En effet, ce point marque l'endroit où la limite d'écoulement du matériau «  $\sigma_y$  » est atteinte avant la contrainte critique (seuil) de transformation. Pour des températures de déformation supérieures à  $M_s^\sigma$ , le matériau se déformera plastiquement (donc de façon irréversible) et possédera un comportement en traction semblable aux matériaux standards.

### 1.3 Traitements thermomécaniques

Le potentiel d'application pratique des AMF est conditionné par leurs propriétés mécaniques (limite d'écoulement, et limite à la rupture) et fonctionnelles telles que la déformation récupérable, la contrainte générée, l'intervalle des températures de récupération de forme. Naturellement, il est souhaitable de pouvoir contrôler et d'ajuster les propriétés fonctionnelles en réponse aux exigences des différents champs d'applications. Il est possible par exemple de modifier l'intervalle des températures de transformations martensitiques en variant la composition chimique d'un alliage. Il est connu, que l'addition de 0.1 at.% de Ni dans l'alliage Ti-Ni équiatomique décale les températures de transformations martensitiques de 10-20°C [1]. Néanmoins, il est impossible de modifier significativement les propriétés fonctionnelles et mécaniques de ces matériaux uniquement par le procédé de micro-alliage.

La solution se trouve dans le fait que la grande majorité des propriétés des métaux dépendent de l'état structural. Le facteur structural déterminant les propriétés des métaux est la densité des dislocations et la taille des grains. Par ces effets, les deux principaux mécanismes de modification de la structure ainsi que de propriétés mécaniques des matériaux métalliques sont : l'augmentation de la densité de dislocations (durcissement par écrouissage) et l'affinement de la structure par la déformation plastique ainsi que la présence de précipités fins dans la solution solide favorisant le durcissement par précipitations des alliages sursaturés pendant le vieillissement.

Le traitement thermomécanique (TTM) classique des métaux consiste en une combinaison de traitements thermiques et de la déformation plastique.

Les effets de TTM sont les suivants [2] :

1. l'uniformisation de la distribution des impuretés et des précipités dans les grains;
2. l'affinement de la taille des grains;
3. la formation d'une texture;
4. le changement de la cinétique des transformations à l'état solide grâce à la modification de la microstructure;
5. l'amélioration de propriétés mécaniques et fonctionnelles.

Lors d'un TTM, l'évolution des phases ainsi que des microstructures se développent par les mouvements collectifs et la distribution spéciale de dislocations [17]. Il est connu que la taille des grains diminue en fonction du taux de travail à froid [18]. Au début de la déformation plastique, les dislocations sont distribuées dans les joints des grains et dans les grains. La densité de dislocations est uniforme dans le volume de métal et égale à  $10^8-10^9 \text{ cm}^{-2}$  [19]. En effet, au cours de la déformation plastique, les dislocations de même signe s'accumulent aux joints des grains [20]. Le champ de contrainte généré par ces dislocations favorise les mouvements collectifs de ces dernières. Ce glissement collectif des dislocations favorise la réorganisation de plans de glissement actifs afin de dissiper l'énergie accumulée et former les configurations de glissement de l'énergie plus basse. Plus la déformation augmente, plus la densité de dislocations augmente et à  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , une structure cellulaire polygonale est formée. Les joints de cette structure cellulaire attirent les autres dislocations afin de se réunir. Dans cette étape de formation, la densité de dislocations dans les joints des grains est beaucoup plus élevée ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) que dans les grains ( $10^8-10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) [19]. Certains plans favorisent la création de nouveaux joints de sous grains. En d'autres mots, les gros grains se divisent en petits sous grains. L'augmentation continue de la densité de dislocations ( $20 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) mène à la déstabilisation de la structure cellulaire et favorise la prochaine réorganisation de la

structure - formation des bandes de glissement des dislocations. L'augmentation de densité de dislocations jusqu'à  $40 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  mène à une destruction de réseau cristallin dans les bandes de glissement et la formation d'une structure amorphe s'ensuit [19]. Si le taux de travail à froid augmente davantage, la rupture de l'échantillon se produit.

#### **1.4 Traitements thermiques**

Le traitement thermique post déformation (PDA : *Post-Deformation Annealing*) est l'étape subséquente au travail à froid visant le contrôle final des propriétés fonctionnelles de l'alliage. Ainsi, la mise en œuvre d'un traitement thermique fait en sorte de modifier à la fois les propriétés spécifiques de mémoire de forme (génération de contrainte, recouvrance de la déformation, plateaux de contrainte, température et énergie de transformation de phase, etc.) et les propriétés mécaniques classiques de l'alliage (limite d'écoulement, contrainte ultime, allongement à la rupture, dureté, etc.).

Pour les alliages à mémoire de forme, l'objectif du PDA est d'éliminer partiellement ou totalement l'historique thermomécanique de l'échantillon. De plus, pour les alliages riches en nickel, le PDA produit à la fois une relaxation des contraintes et un durcissement par précipitation. Pour sa part, la trempe à l'eau permet de fixer la structure obtenue à haute température et de prévenir le processus diffusionnel pendant le refroidissement à l'équilibre.

Dans ce document, les termes « traitement thermique » et « trempe » désignent respectivement le fait de chauffer et ensuite de maintenir un échantillon à une température entre 200-700°C et de le tremper ensuite dans l'eau à 20°C.

#### **1.5 Traitement thermomécanique combiné**

Globalement, le projet vise à déterminer l'effet combiné du travail à froid sévère et du traitement thermique post déformation pour un alliage à mémoire de forme Ti-Ni. La

figure 7a présente schématiquement l'interrelation générale de certains paramètres entre eux.

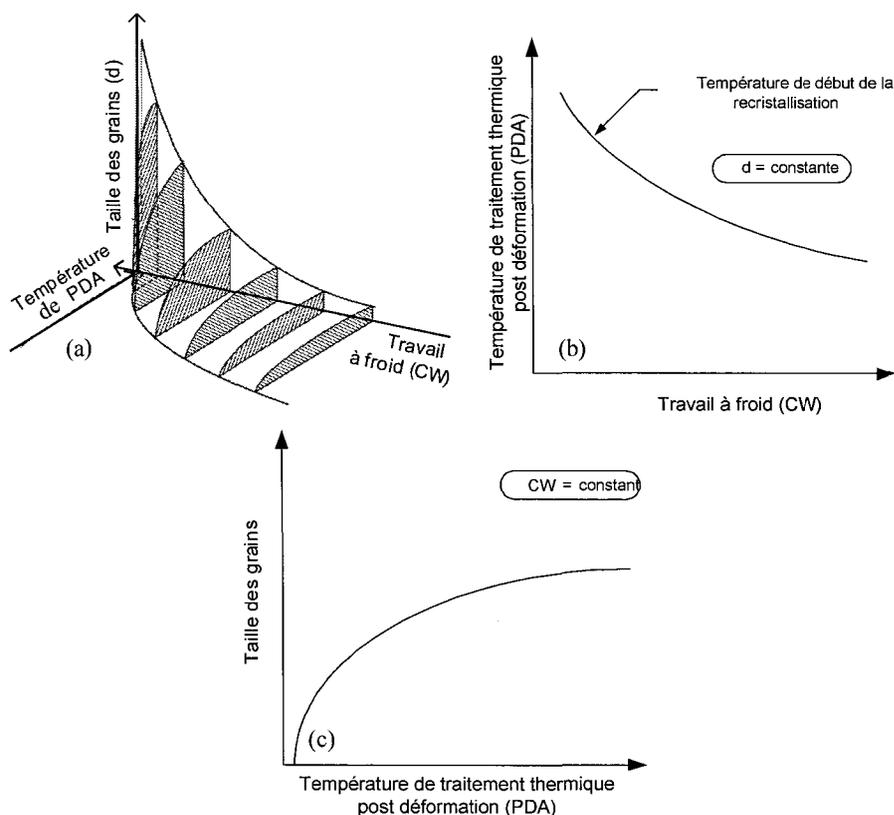


Figure 7 Représentation schématique de l'interrelation entre les paramètres : (a) température de PDA / taille des grains / travail à froid, (b) température de PDA / travail à froid, (c) taille des grains / température de PDA [18]

La figure 7b montre que la température de recristallisation diminue lorsque la déformation à froid augmente grâce à l'augmentation de l'énergie élastique emmagasinée par le matériau. De la même façon pour les alliages Ti-Ni, le processus de traitement thermique post déformation (relaxation des contraintes, polygonisation, nanocrystallisation ou recristallisation) se développe plus rapidement suite à la déformation à froid de la martensite comparativement à la déformation de l'austénite.

Cela est dû à une plus grande densité de dislocations (énergie accumulée) dans la martensite déformée par rapport à l'austénite [21].

Dans le cadre de ce projet, on doit s'attendre à avoir une structure partiellement amorphe suite à la déformation sévère qui permettra, en première hypothèse, de former une structure très fine libre de dislocations lors du traitement thermique post déformation.

Finalement, la figure 7(c) confirme aussi que la taille des grains augmente lorsque la température de traitement thermique post déformation augmente. Lorsque l'alliage Ti-Ni est traité thermiquement et possède une structure de haute densité de dislocations, cet apport d'énergie fait en sorte que les dislocations peuvent se déplacer et s'annihiler (relaxation des contraintes), s'aligner (polygonisation) ou finalement, se regrouper (recristallisation) et ceci, afin de diminuer l'énergie stockée dans le matériau lors de la déformation. Ce regroupement des dislocations fait en sorte que les joints de grains se regroupent et que les grains grossissent. Lorsque la structure initiale de l'alliage est amorphe, l'activation thermique mène à la nanocrystallisation et à la croissance des nanograins.

## **1.6 Affinement de la structure dans les métaux**

### **1.6.1 Introduction**

Au cours des dernières années, les chercheurs ont développé un grand intérêt pour les nanomatériaux. Ces matériaux possèdent des structures uniques et des propriétés remarquables. D'après la terminologie acceptée par le journal *Nanostructured Materials*, les matériaux nanostructurés (NsM) sont les matériaux qui possèdent des tailles moyennes de grains et de sous grains inférieures à 100 nm.

Aujourd'hui, il est possible de distinguer quatre groupes principaux de méthodes technologiques permettant d'obtenir les matériaux nanostructurés, amorphes et submicrocristallins : (a) la métallurgie de poudres, (b) l'amorphisation rapide de l'état

liquide suivi d'une la cristallisation contrôlée de l'état amorphe, (c) la technologie de couches minces et (d) la déformation plastique sévère de métaux solides et des poudres. Ces technologies sont présentées dans le Tableau I.

Tableau I

## Principales méthodes d'obtention des matériaux nanostructurés

	Groupe de procédés	Méthodes principales
a	Métallurgie des poudres [22;23]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomisation par dégazage et par compactage</li> <li>• Pressage et frittage standard</li> <li>• Compactage dynamique des poudres</li> <li>• Mise en forme à chaud (extrusion, forgeage uniaxe, pressage, laminage)</li> </ul>
b	Technologie de couches minces [22]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déposition chimique en phase gazeuse (CVD)</li> <li>• Déposition physique en phase gazeuse (PVD)</li> <li>• Électrodéposition</li> <li>• Sol-gel technologie</li> </ul>
d	Méthode de déformation plastique sévère (DPS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extrusion dans les canaux déviés (ECD)[17;28]</li> <li>• Déformation par torsion à haute pression (THP)[17]</li> <li>• Forgeage uniaxe [17]</li> <li>• Laminage à froid répétitif [7]</li> <li>• Compression uniaxiale [5]</li> <li>• Grenailage [29]</li> </ul>

En principe, ces méthodes ne sont pas en compétition, mais plutôt qui élargissent le spectre de structures, de propriétés et d'applications pratiques disponibles.

Certaines de ces méthodes ont été utilisées avec succès afin d'obtenir les NsM. Il est évident que chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients. Par exemple, la métallurgie des poudres est coûteuse et présente certains problèmes de porosité dans le produit fini résultant dans l'augmentation de la fragilité de ce dernier.

Cependant, ce procédé permet de produire une vaste gamme de produits au niveau dimensionnel ainsi qu'au niveau de la composition chimique. La cristallisation contrôlée de l'état amorphe permet de fabriquer les NsM non poreux. Cependant, cette méthode est limitée par le choix du matériau susceptible à l'amorphisation. La plupart des limitations observées plus haut peuvent être résolues par l'utilisation des techniques de déformation plastique sévère (DPS). La littérature permet de voir que la structure des matériaux métalliques (incluant les alliages Ti-Ni) peut effectivement être affinée jusqu'à une structure amorphe, nanocristalline et submicrocristalline par cette méthode [2;5;6;17;30]. Les sections suivantes porteront donc sur l'étude de l'influence de la déformation plastique sévère sur la structure et les propriétés fonctionnelles des alliages à mémoire de forme à base de Ti-Ni.

### **1.6.2 Présentation des méthodes d'affinement de la structure par déformation plastique sévère (DPS)**

Les méthodes DPS étant relativement récentes, il est possible toutefois de formuler quelques impératifs à tenir compte pendant l'évolution et la formation de la structure nanocristalline dans les échantillons massifs [23] :

- il est important de pouvoir obtenir une structure fine équiaxe dans laquelle des joints de grains sont fortement désorientés angulairement;
- la formation d'une structure nanocristalline uniforme (dans la totalité du volume) procure l'homogénéité des propriétés (par opposition à un matériau texturé);
- en dépit de la déformation sévère, les échantillons doivent être exempts de défauts mécaniques surfaciques tels que des fissures.

### 1.6.2.1 Extrusion dans les canaux déviés (ECD)

L'extrusion dans les canaux déviés (ECD) a été introduite par M. *Segal* comme technique de travail à froid ou à chaud permettant d'atteindre de très grandes déformations sans rupture [28;31;32]. Cette technique est particulièrement intéressante pour sa flexibilité de produire des échantillons massifs à grains fins (taille de grains nanométriques et submicrométriques).

L'objectif de M. *Segal* est d'introduire une déformation plastique sévère dans les matériaux métalliques sans en changer la géométrie. De cette façon, la déformation répétée est possible.

Durant l'ECD, la billette est pressée plusieurs fois à travers les deux canaux qui se joignent à  $\alpha > 90^\circ$  sans changement du diamètre initial (figure 8). Pour les déformations des métaux durs, l'ECD s'effectue sous des températures élevées et un angle d'intersection plus large. Pour sa part, la déformation d'échantillon lors de la DPS est réalisée par le cisaillement simple dans le coude du canal.

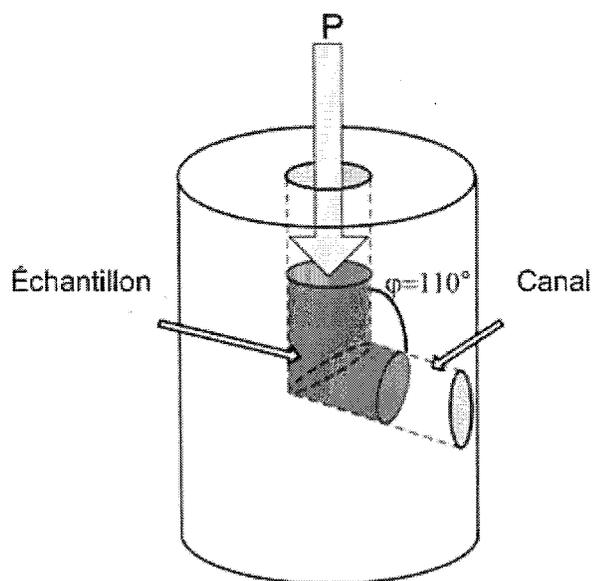


Figure 8 L'extrusion dans les canaux déviés [23]

Pour calculer la déformation logarithmique réelle, la formule suivante est appliquée :

$$e = N \ln\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \text{ctg}(\varphi/2)\right) \quad (1.3)$$

où  $N$  est le nombre de passes. Le cisaillement pur et le cisaillement simple sont les deux modes de déformation plastique (figure 9). L'état de déformation peut être représenté par les deux vecteurs ( $\alpha$  et  $\beta$ ) de cisaillement formés par les contraintes de cisaillement ( $\kappa$ ) (figure 9a). En cas de cisaillement pur (figure 9b), il y a deux directions cristallographiques  $\alpha'$  et  $\beta'$  et deux bandes de glissement qui participent à la déformation. Ce type de cisaillement peut être localisé dans le centre de la billette pendant le laminage ou l'extrusion (figure 10). En cas de cisaillement simple (figure 9c) à cause d'une friction importante par exemple, il y a une seule direction cristallographique  $\beta^1$  et une bande de glissement qui participent à la déformation. Il est possible de voir sur la figure 10 que la déformation par cisaillement pur se produit au centre de la billette, tandis que la déformation par cisaillement simple se retrouve à l'interface du spécimen.

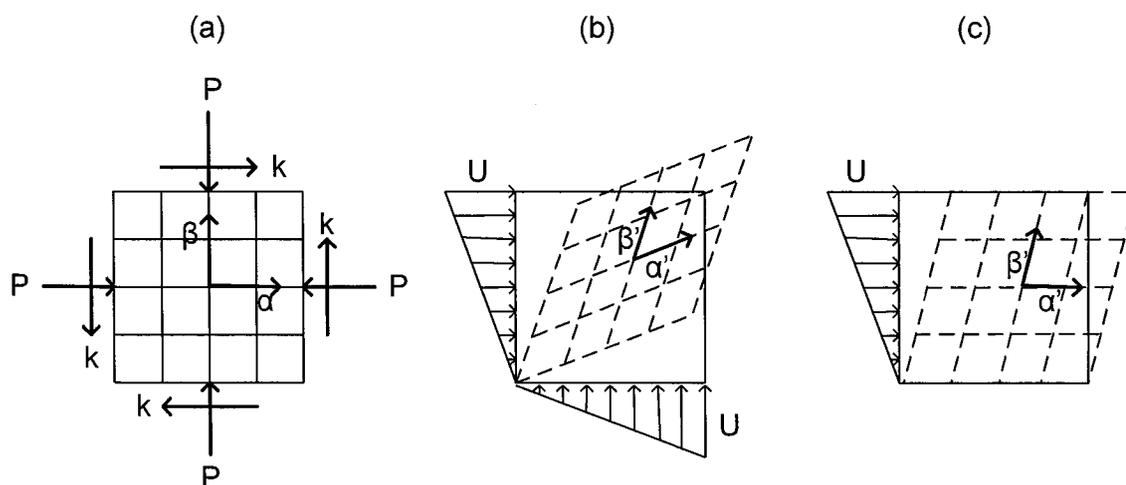


Figure 9 Modes de déformation : (a) bandes de cisaillement à l'état sous contrainte, (b) cas de cisaillement pur, (c) cas de cisaillement simple [33]

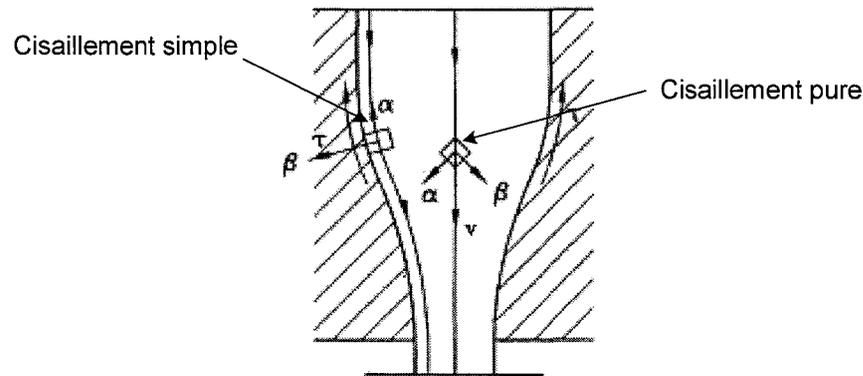


Figure 10 Distribution de deux types de cisaillement pendant l'extrusion [33]

Lors de la déformation par cisaillement simple, les plans de cisaillement et de glissement sont orientés dans la même direction (soit 45 degrés par rapport à la direction de la force appliquée). En fait, le mouvement des dislocations s'effectue dans la bande de cisaillement. L'accumulation et la localisation de cette déformation dans la bande de cisaillement produit la concentration des germes de recristallisation et l'orientation des directions de croissance dans ces dernières. Lors de passes subséquentes, l'évolution de l'orientation cristallographique (texture) par l'interaction des bandes de cisaillement et la recristallisation dans ces bandes permet d'affiner la structure.

Ce lien entre le mode de déformation simple et l'évolution structurale est montré sur la figure 11. L'évolution de la microstructure après la déformation par l'ECD et la déformation par laminage permet de voir qu'après quatre passes de l'ECD, la structure a est affinée et homogène. Après le laminage à 99 % de déformation, la structure est affinée principalement dans les zones proches de surfaces libres du spécimen (dans la région de déformation par cisaillement simple).

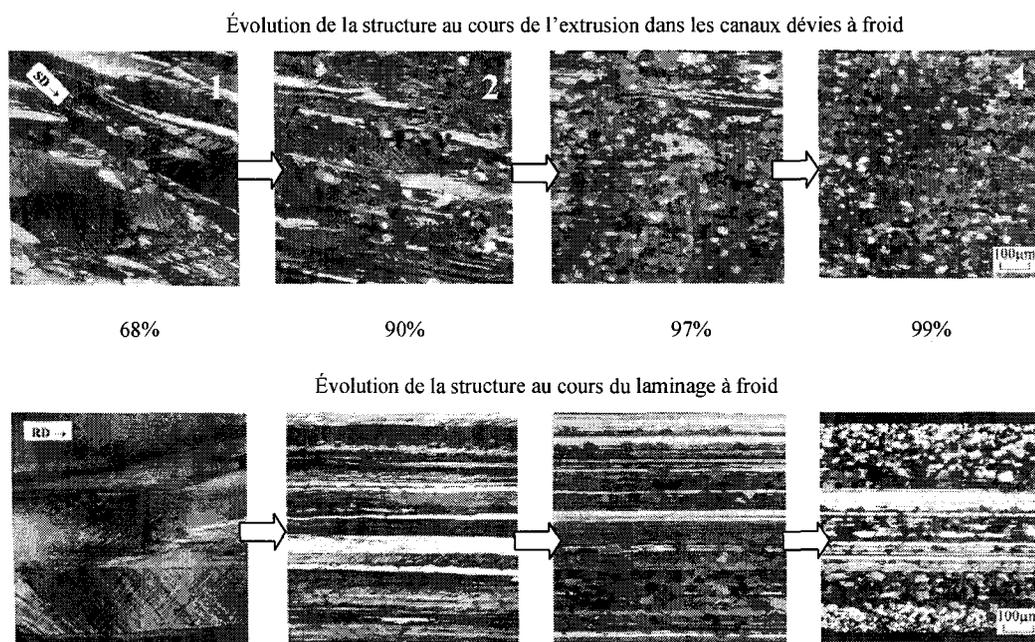


Figure 11 Évolution de la structure de Cu lors du laminage à froid et de l'extrusion dans les canaux déviés [28]

Les reflets blancs sur les images montrent les centres de recristallisation dynamique pendant la déformation. Ces reflets sont mieux distribués dans la région du cisaillement simple.

La technique ECD comporte un certain intérêt pratique parce qu'elle permet d'obtenir le produit de dimensions larges. Par exemple, les échantillons obtenus après l'ECD ont la forme d'une billette (16 à 20 mm de diamètre et une longueur de 70-100 mm). D'un autre côté, la non-uniformité de la géométrie aux bouts de billette (due à la non-uniformité de la distribution de la pression dans le canal) ainsi que la contamination possible du produit (due à l'utilisation de lubrifiants) produit des pertes du matériau procurant ainsi des désavantages non négligeables à la production de masse.

### 1.6.2.2 Déformation par la torsion à haute pression (THP)

Parmi les méthodes de déformation plastique sévère, la technique THP demeure la méthode produisant les plus fortes déformations (déformation réelle  $e = 6.6$ ) [17]. La technique de THP présente un intérêt pour la fabrication d'échantillons de laboratoire seulement dû aux limitations dimensionnelles des échantillons (après la technique de THP, les échantillons ont la forme de disque (3 à 10 mm de diamètre et une épaisseur de 0.2 à 0.6 mm). En effet, cette technique permet d'observer l'évolution de la formation d'une structure et des propriétés des matériaux sous des conditions différentes pour la déformation sévère.

L'échantillon en forme de disque est déposé entre les deux enclumes et est pressé sous l'action d'une pression ( $P = 4, 6$  ou  $8$  GPa). L'enclume basse se tourne et les forces actives de frottement en surface déforment l'échantillon par le cisaillement simple dans les conditions de compression quasi hydrostatique (figure 12).

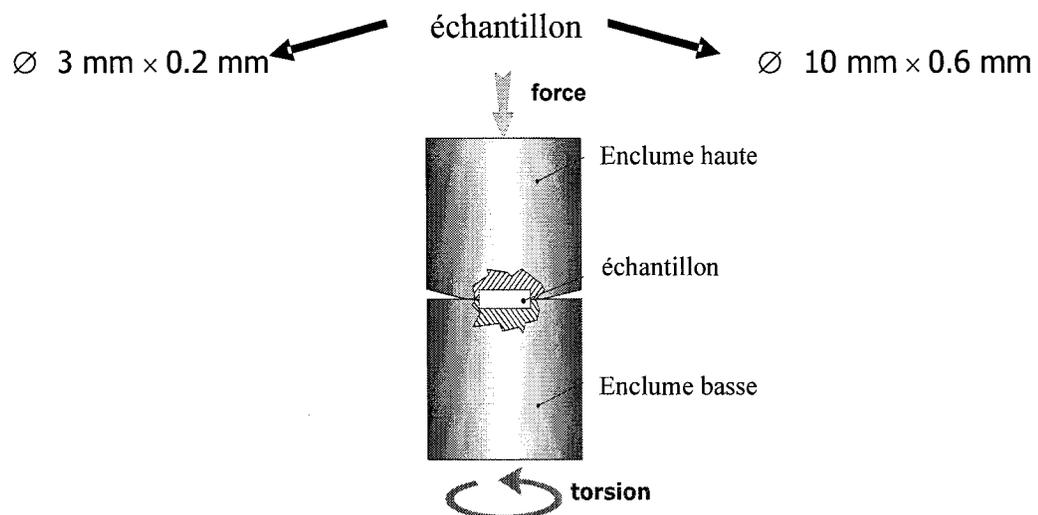


Figure 12 Méthode de déformation par la torsion à haute pression (THP) [23]

Pour calculer la déformation logarithmique dans le cas d'un THP, communément appelée « déformation réelle », l'équation suivante est utilisée [23] :

$$e = \ln\left(\frac{2\pi RN}{h}\right) \quad (1.4)$$

où R est le rayon de l'échantillon, N est le nombre des révolutions de l'enclume et h est la hauteur de l'échantillon.

### 1.6.2.3 Laminage à froid répétitif

Le processus de laminage de produits longs consiste à alimenter les billettes à travers deux cylindres de travail qui tournent à la même vitesse. La billette est réduite dans son épaisseur par pression, jusqu'à l'obtention de la taille voulue du produit final.

Pour calculer la déformation logarithmique, la formule suivante est appliquée :

$$e = \ln\left(\frac{d_0}{d}\right) \quad (1.5)$$

où  $d_0$  est l'épaisseur initiale de l'échantillon et d est l'épaisseur de l'échantillon après le laminage.

Contrairement à la THP, la technique de laminage ne possède pratiquement pas de restrictions dimensionnelles du matériau brut et du produit final. De plus, l'accessibilité de cette technique la rend très intéressante à mettre en oeuvre.

## 1.6.3 Affinement de la structure dans les alliages Ti-Ni par les méthodes de déformation plastique sévère

### 1.6.3.1 Conditions générales

Lors de la déformation sévère, le type de structure formée (amorphe, nanostructurée ou submicrocristalline) dépend de plusieurs facteurs tels que [5;9] :

## 1. état structural :

- en variant la composition chimique de l'alliage à température de déformation constante  $T_d = \text{const}$ ;
- en variant la température de déformation  $T_d$  pour la composition chimique constante.

## 2. taux de déformation et pression appliquée.

**Composition chimique de l'alliage**

Les recherches antérieures [5;9] permettent d'analyser les possibilités d'affinement de la structure jusqu'à la structure complètement amorphe ou nanostructurée des alliages titane-nickel pour différents états de phase lors de la déformation plastique à  $T_d$  ambiante (voir Tableau II et figure 13).

Tableau II

Températures de transformations des alliages Ti-Ni [9]

	Composition chimique de l'alliage	État de phase de l'alliage à $T_d$ ambiante	$M_f$ , °C	$M_s$ , °C	$A_s$ , °C	$A_f$ , °C	$T_R$ , °C
1	Ti-50.0at.%Ni	martensitique	55	68	86	98	-
2	Ti-50.7at.%Ni	prémartensitique	-35	-20	5	15	-2
3	Ti-57at.%Ni-3at.%Fe	austénitique	-196	-160	-130	-60	-60

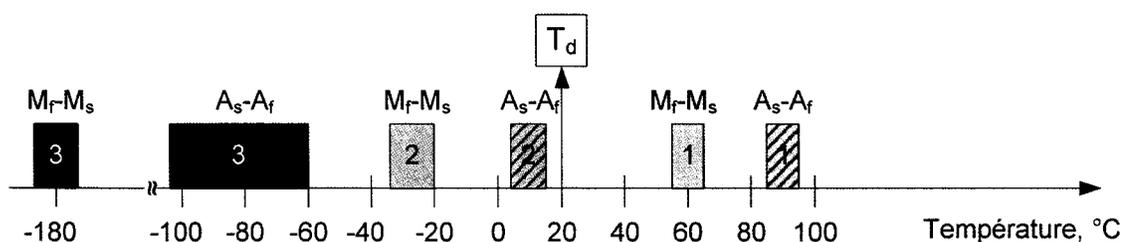


Figure 13 Diagramme de phases de transformations des alliages Ti-Ni à l'étude [9]

L'étude par la MET montre [9;30] que l'évolution de la structure lors d'un THP se produit dans la séquence suivante : formation de la substructure à haute densité de dislocations → structure nanocristalline → structure amorphe (cas de déformation d'échantillons en l'état martensitique).

La tendance à former la structure nanocristalline et amorphe dépend de la position relative de la température de transformation  $M_s$  par rapport à la température de la déformation (figure 13). La tendance à former une structure amorphe est supérieure lorsque la température de déformation est plus faible que la température  $M_s$  (figure 14a); intermédiaire quand la température de déformation se trouve entre  $M_s$  et  $M_d$  ( $M_s$  et  $A_f$ ); et faible lorsque la déformation se produit à une température supérieure à  $M_d$  ( $A_f$ ) (figure 14b).

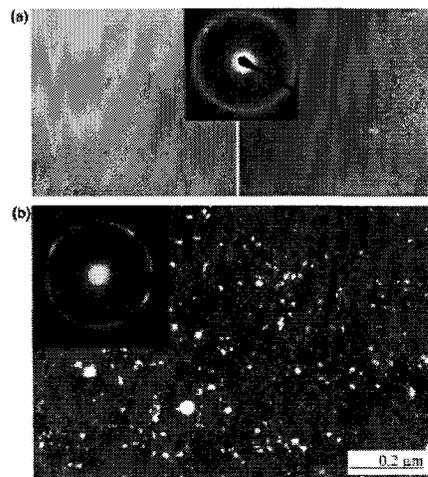


Figure 14 Structures et diffractogrammes des alliages initialement (à la température de déformation) martensitique et austénitique après THP ( $N = 5$ ,  $P = 4$  GPa) (a) structure amorphe avec les inclusions nanostructurées (champ clair à gauche ; champ noir à droite) pour l'alliage initialement martensitique à  $T_d$ , (b) structure B2 nanostructurée (champ noir, communément appelé « sel et poivre ») pour alliage initialement austénitique à  $T_d$  [9]

La différence dans la cinétique d'amorphisation est quantifiable aussi à partir des mesures de la mi-largeur de ligne par rayon X (figure 15). Il est connu qu'une diminution de la taille de grain mène à l'élargissement des reflets de rayon X. Par exemple, après 5 révolutions, la structure de l'alliage équiatomique (initialement martensitique) est complètement amorphisée, tandis que la structure de l'alliage Ti-47%at.Ni-3%at.Fe (initialement austénitique) est nanocristallisée seulement après les mêmes conditions de déformation.

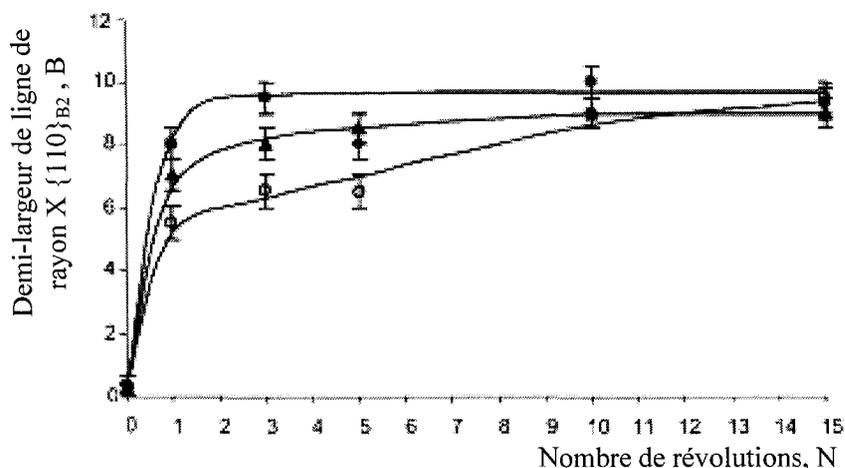


Figure 15 Demi-largeur de ligne de rayon X  $B_2$  en fonction du nombre de révolutions pour différents alliages : initialement martensitique (●), prémartensitique (▲) et austénitique (○) après THP à température ambiante [9]

La raison expliquant pourquoi l'amorphisation des structures initialement martensitiques et prémartensitiques soit plus facile semble consister en la présence d'un certain niveau d'imperfection d'un réseau cristallin par opposition à la structure austénitique. La déformation plastique de la martensite par maclage conduit à la formation d'une structure amorphe. La prédominance du mécanisme de maclage lors de la déformation crée une augmentation de la densité de dislocations allant jusqu'à  $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

d'après *Koike et al* [4]. Les joints des macles agissent comme des obstacles contre les mouvements des dislocations et provoquent leur accumulation rapide, résultant en la destruction totale du réseau cristallin.

Lors du travail à froid, les grandes déformations en compression conduisent à la diminution rapide de la température de transformation  $M_s$  vers les températures plus basses. Ce décalage augmente donc l'écart entre la température de déformation et la température  $M_s$ . De cette façon, initialement on déforme la phase martensitique et à la fin donc la phase austénitique qui est moins susceptible à l'amorphisation.

### Température de déformation

Afin de vérifier la dépendance entre la température de déformation et la température de transformation martensitique, des déformations sous des températures variables ont été réalisées [9]. La déformation intense de l'alliage austénitique à la température ambiante par la technique de THP mène à la formation d'une structure nanocristalline (figure 14b). Mais si le même alliage est déformé à une température près de  $M_f$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) une structure amorphe est ainsi formée (figure 16). Cet essai démontre à nouveau que la déformation de l'alliage à l'état améliore la capacité de l'amorphisation de la structure.

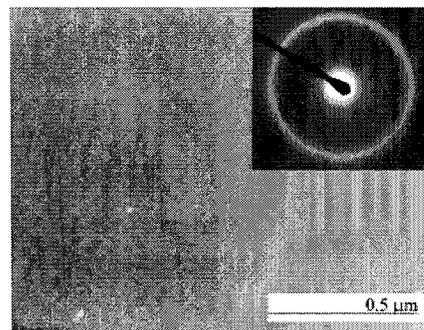


Figure 16 Structure et diffractogramme d'alliage Ti-47at.%Ni-3at.%Fe ayant subi une déformation par la THP à la température de déformation  $T = -196^\circ\text{C}$ ,  $N = 5$ ,  $P = 4$  GPa (image champ noir) [9]

Il est important de connaître les limites supérieures du niveau de température de déformation sévère qui permettent d'obtenir la structure nanocristalline afin de faire le lien avec les autres méthodes de DPS et de comparer leurs performances.

L'augmentation de la température de déformation vers l'intervalle austénitique stable supprime l'amorphisation en raison de la diminution de la résistance à la déformation plastique du réseau, de l'augmentation de la mobilité et de l'annihilation des dislocations ainsi que du phénomène de diffusion du réseau cristallin [5;9]. Ces facteurs provoquent la formation de la structure nanocristalline et de la substructure de dislocations.

Pour les alliages riches en Ti ou l'alliage équiatomique, la limite supérieure de température de déformation à laquelle la structure nanocristalline se conserve est égale à 300°C (figure 17). Pour les alliages riches en Ni, cette limite se trouve à la température de déformation de 400°C (figure 18).

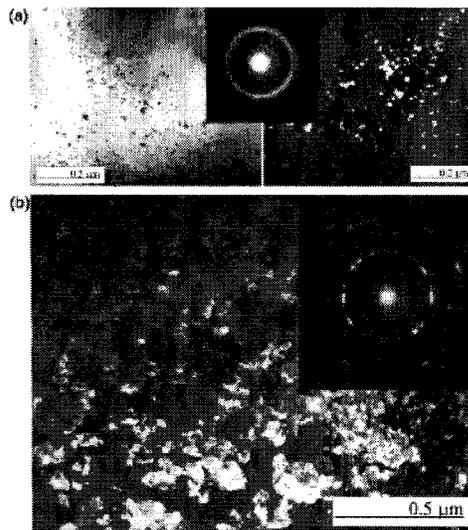


Figure 17 Structure et diffractogramme d'alliage Ti-48.5at.%Ni après la THP,  $N = 10$ ,  $P = 4$  GPa (a)  $T_d = 270^\circ\text{C}$  (b)  $T_d = 350^\circ\text{C}$  [9]

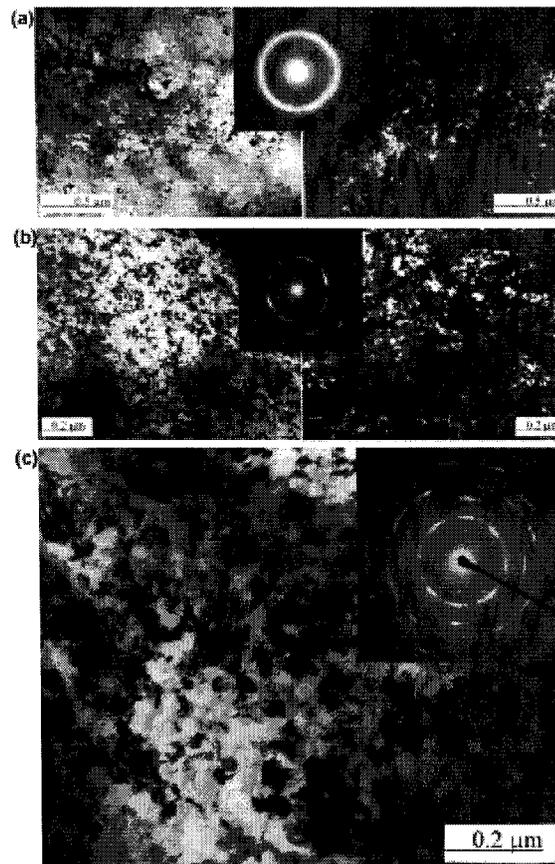


Figure 18 Structure et diffractogramme d'alliage Ti-50.7at.%Ni après THP,  $N = 10$ ,  $P = 4$  GPa (a)  $T_d = 200^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_d = 250^\circ\text{C}$ ; (c)  $T_d = 400^\circ\text{C}$  [9]

On peut voir sur la figure 17a que la méthode THP à une température de déformation de  $270^\circ\text{C}$  engendre la formation d'une structure partiellement amorphe et nanocristalline – (cercle auréolé). Pour sa part, cette même technique à une température de  $350^\circ\text{C}$  mène à la formation de la structure submicrocristalline (cercle représentant la phase B2 avec les réflexes ponctuels) (figure 17b).

De la même manière, on peut voir sur la figure 18a que la méthode THP pour l'alliage riche en nickel à une température de déformation de  $200^\circ\text{C}$  engendre la formation d'une structure partiellement amorphe et nanocristalline (cercle auréolé). Par la suite, cette

technique réalisée à une température de déformation de 250°C mène à la formation d'une structure nanocristalline (cercle B2 avec les réflexes ponctuels) (figure 18b). Les réflexes ponctuels représentent une structure granulaire. Finalement, une température de déformation de 400°C conserve la structure nanocristalline (cercle B2 avec les réflexes ponctuels) (figure 18c). Cette résistance élevée au grossissement de grains peut être expliquée, dans ce dernier cas, par la précipitation dynamique de  $Ti_3Ni_4$  dans les joints des grains lors de la déformation à des températures élevées. De cette façon, les précipités bloquent les mouvements des joints et des sous joints de grains.

L'application de la technique ECD aux alliages Ti-50.0at.%Ni à des températures de déformation de 400 à 500°C mène à la formation de la structure submicrocristalline après 12 passes ( $e = 19$ ) [30;34]. L'affinement de la structure par l'ECD est limité par les températures de déformation élevées nécessaires pour déformer cet alliage. L'étude par microscopie électronique à transmission (MET) montre la formation de la structure submicrocristalline (grains de 0.3 à 0.5  $\mu m$  après l'ECD = 500°C et de 0.1 à 0.3  $\mu m$  après l'ECD = 400°C) contenant une haute densité de dislocations [34]. L'image de diffraction obtenue après l'ECD = 400°C est similaire à celle obtenue suite au laminage conventionnel de  $e = 25\%$  suivi d'un traitement thermique post déformation (PDA) à 500°C [34]. Cette image présente l'étape transitoire de la polygonisation statique et le début de la recristallisation statique. Les résultats d'essais sur la déformation maximale récupérable et sur la génération de contrainte maximale de l'alliage Ti-Ni soumis à un ECD à 400°C sont semblables aux résultats obtenus après le laminage conventionnel de  $e = 25\%$  suivi d'un PDA à 500°C [30].

### **Taux de déformation et de la pression appliquée**

Pour estimer l'effet de la déformation et de la pression appliquée sur l'évolution de la structure lors de la déformation plastique sévère par la THP, les essais de diffraction par rayon X et de microscopie électronique à transmission furent utilisés. Les mesures du profil de la ligne de rayon X montrent la présence de lignes élargies après quelques

révolutions (figure 15). On peut noter que la stabilisation de la ligne de rayon X commence après 3 révolutions ( $e = 4.9$ ) dans le cas d'alliage équiatomique démontrant ainsi la stabilisation de l'austénite [9]. Par contre, le début de l'amorphization se produit déjà après la première révolution ( $e = 3.8$ ) et correspond à la déformation des macles de la martensite [35].

À l'instar de la microstructure, la microdureté permet de visualiser l'influence de la pression sur l'évolution de la structure (figure 19a) [9]. De façon générale, il est possible de conclure que la microdureté de la structure amorphe est supérieure à la celle de la structure nanocristalline (figure 19a).

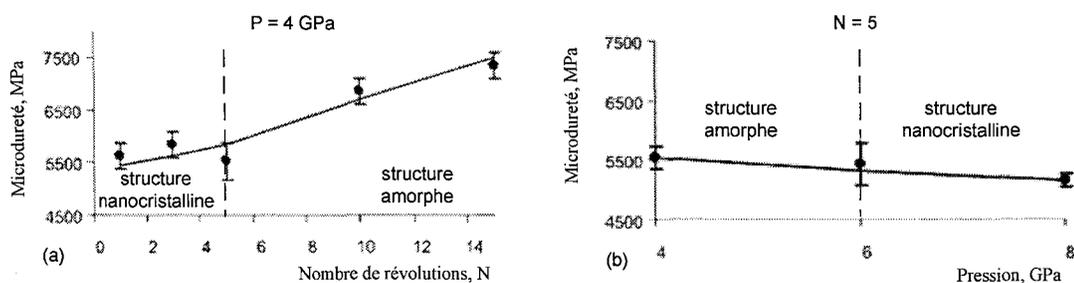


Figure 19 Évolution de la microdureté d'un alliage TiNi en fonction : (a) de nombre de révolutions ( $P = 4$  GPa) et (b) de la pression appliquée lors THP ( $N = 5$ ) [9]

En effet, la microdureté diminue avec l'augmentation de la pression appliquée lors THP (figure 19b).

L'analyse microstructurale confirme qu'une augmentation de la pression appliquée mène à la suppression de la formation de la structure amorphe (figure 20).

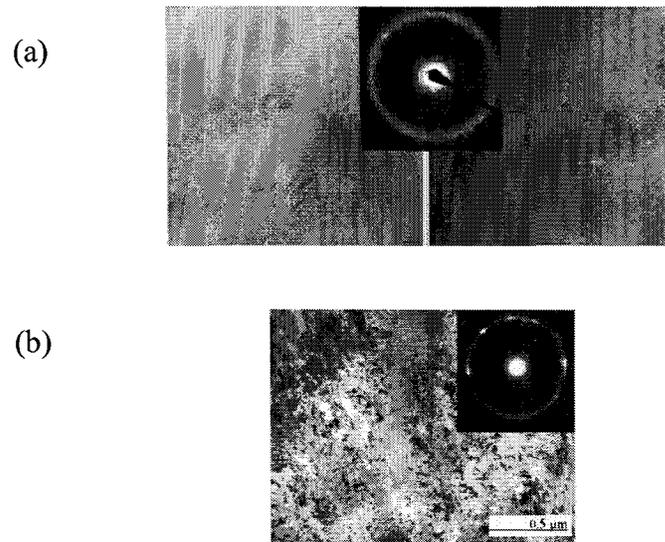


Figure 20 Structure et diffractogramme de l'alliage Ti-50.7%at.Ni après THP: (a) N = 5, P = 4GPa, (b) N = 5, P = 8GPa (champs clairs) [9]

### 1.6.3.2 Laminage à froid comme méthode d'amorphisation de la structure des alliages Ti-Ni

Les alliages Ti-Ni peuvent être partiellement amorphisés par le laminage à froid [2-8]. Le niveau de déformation par cisaillement dans le procédé de laminage à froid est beaucoup plus faible comparativement à la technique THP [36]. L'amorphisation partielle de l'alliage Ti-Ni prémartensitique et martensitique par le laminage à froid a été obtenu après la déformation égale à 70-90% ( $\epsilon \approx 1-2$ ) [4;5;8]. Ce niveau de déformation représente la valeur maximale avant la rupture du matériau. D'après Ewert et al. [5], l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du taux de déformation démontre un caractère linéaire. La quantité maximale de la phase amorphe déterminée par les méthodes MET et DSC correspond approximativement à 13 % du volume total de l'échantillon (figure 21).

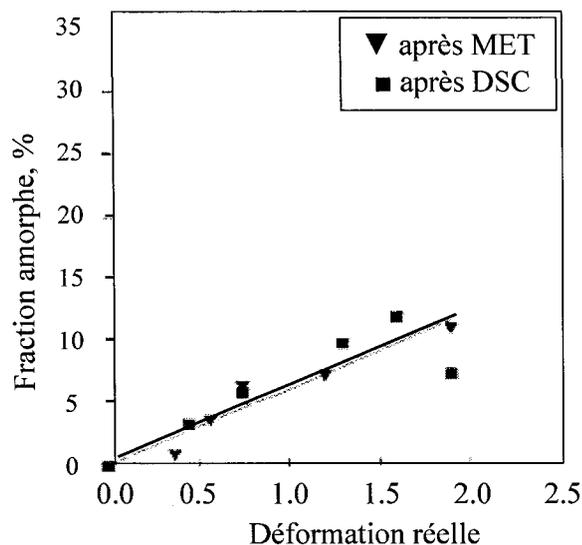


Figure 21 La fraction volumique de la phase amorphe en fonction du taux de déformation réelle induit par le laminage à froid pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni [5]

L'évolution de la structure de l'alliage Ti-Ni pendant le laminage a été étudiée par les essais de microdureté et par la MET en fonction du niveau de déformation. À partir des résultats obtenus, il est possible de visualiser le processus d'amorphisation. Comme nous l'avons noté auparavant, la possibilité d'amorphiser les alliages TiNi est liée à la présence de la phase martensitique, ainsi qu'à la déformation par maclage au début de la déformation sévère. La microdureté augmente brusquement jusqu'à un taux de déformation égal à 40 % puis se stabilise (figure 22).

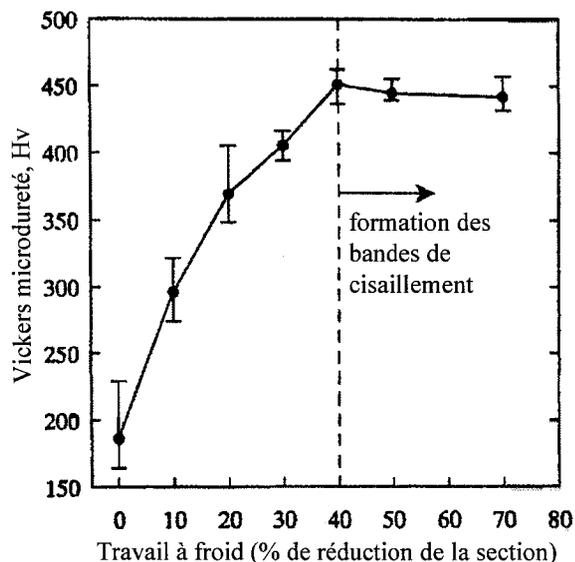


Figure 22 Évolution de microdureté Vickers en fonction du travail à froid pour l'alliage Ti-50.2at.%Ni (condition d'essai - 300 g x 15 sec) [6]

L'augmentation de la microdureté s'explique par la déformation de macles et par l'accumulation d'une haute densité de dislocations aux joints des macles [3]. La relation entre la déformation ( $\epsilon$ ) et la densité des dislocations ( $\rho$ ) s'explique par l'équation d'Orowan [8] :

$$\rho = \frac{\epsilon}{Kbl} \quad (1.6)$$

avec K étant le facteur de l'orientation ( $K \sim 1$ ), b, le facteur représentant le vecteur de Burgers et l, le facteur représentant la distance de glissement moyenne des dislocations.

D'après cette équation, pour augmenter la densité de dislocations, il faut augmenter la déformation ou diminuer la distance de glissement moyenne entre les dislocations. La distance de glissement dépend du mode de déformation appliqué. Dans le cas des alliages Ti-Ni martensitiques, cette distance est limitée par les joints des macles [8].

Le début de la saturation (figure 22) correspond à la présence de la phase austénitique, à la formation des bandes de cisaillement, ainsi qu'au glissement des dislocations à l'intérieur de ces bandes [8]. Ces bandes sont orientées de 25 à 50 degrés par rapport à la direction du laminage (figure 23).

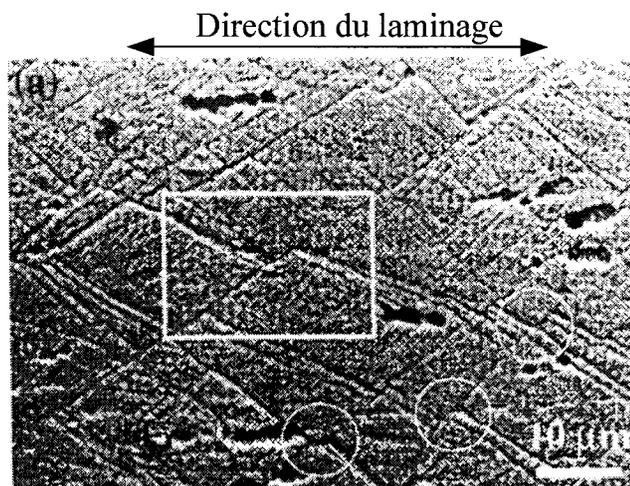


Figure 23 Formation des bandes de cisaillement dans l'alliage Ti-50.0at.%Ni pendant le laminage à froid sévère [6]

Ces dernières se coupent et forment donc des cellules provoquant la fragmentation de la structure [6-8]. L'amorphisation subséquente se produit dans le volume des cellules des bandes de cisaillement. L'augmentation du travail à froid favorise la formation des bandes de cisaillement dans la zone amorphe et mène à la rupture des échantillons qui se produit dans la zone amorphe. Il semble qu'une formation des bandes de cisaillement dans la zone amorphe ne réalise aucune relaxation de déformation [4].

Ce phénomène montre que la phase austénitique se stabilise et est plus résistante à la déformation [5;6;37]. Dans cet état (phase austénitique), la distance de glissement moyenne entre les dislocations peut être limitée par l'effet de l'interaction entre les dislocations elles-mêmes (formation des nids et de dislocations croisées (sessiles)). L'énergie élastique formée par l'augmentation de la densité des dislocations est

comparable à l'énergie de cristallisation des alliages TiNi [2]. Pour l'alliage Ti-Ni, la densité de dislocation de l'ordre de  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  correspond à l'énergie élastique de 2.2 kJ/mol [2]. Les régions qui accumulent ce niveau d'énergie de déformation se transforment en état amorphe.

Les conditions de laminage telles que la température de déformation, les phases en présence au début du laminage ainsi que les températures de la recristallisation sont en étroite corrélation avec les résultats obtenus par la technique THP [5].

### **1.6.3.3 Évolution de la structure partiellement amorphe suite à un traitement thermique post déformation**

La mesure de la résistivité électrique ( $\rho$ ) et la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont sensibles aux transformations de phases et aux changements structuraux. Les observations d'évolution de la structure d'après la torsion à haute pression (THP) et le laminage à froid ont été réalisés en utilisant les essais de DSC (taux de balayage  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ) [5;10;37] et de résistivité électrique [38]. Ces essais ont permis de définir l'intervalle de température du début de la nanocristallisation  $T_s = 250\text{-}350^\circ\text{C}$  et de la fin de nanocristallisation  $T_f = 300\text{-}380^\circ\text{C}$  en fonction du type d'alliage et des conditions de THP ainsi que du laminage à froid (figure 24).

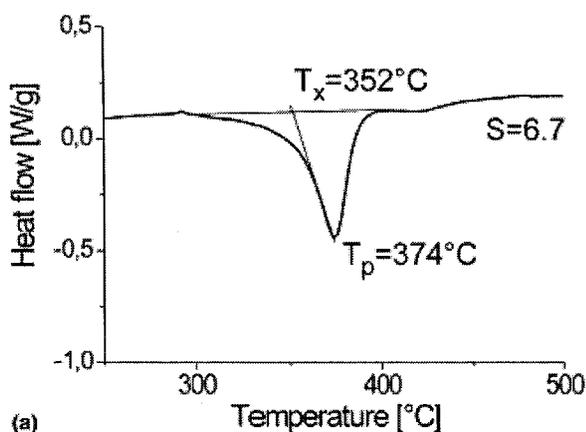


Figure 24 Essai DSC démontrant la cristallisation de l'alliage Ti-50.3at.%Ni suite à la THP,  $N = 10$  ( $e = 6.7$ ,  $P = 6$  GPa) (structure initialement amorphe et nanostructurée) [37]

Les résultats de microscopie électronique sont en étroite corrélation avec les essais DSC [9;37].

Le phénomène d'amorphisation d'alliages à base de Ti-Ni par la technique de THP est expliqué par l'introduction d'une grande distorsion du réseau cristallin près des joints de grains et par la très haute densité de dislocations dans les joints de grains. Cette situation résulte en une grande accumulation d'énergie libre qui participe et mène à l'amorphisation au même titre que la force motrice. C'est pourquoi les alliages Ti-Ni obtenus par la THP ont un intervalle de température de cristallisation plus bas (250-380°C) en comparaison avec l'intervalle de température de cristallisation (450-500°C) pour les échantillons obtenus par la technique de l'amorphisation rapide de l'état liquide [24;27]. De plus, la thermostabilité faible des alliages partiellement amorphes peut être expliquée par la présence des cristaux nanostructurés qui jouent le rôle des germes de cristallisation précoce pendant le chauffage [37]. Donc, la température du début de la nanocristallisation diminue avec l'augmentation du volume et de la taille des nanocristaux qui sont présents dans la structure amorphe [37].

## 1.7 Problématique

L'étude précédente [13] a démontré l'influence de deux niveaux de déformation à froid (faible  $e = 0.33$  et moyen  $e = 0.88$ ) et de traitement thermique post déformation sur la formation et l'évolution des propriétés fonctionnelles, mécaniques et thermiques des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni. Ces taux de déformations et traitements thermiques mènent à la formation d'une substructure de dislocations polygonisée. Dans le cadre de ce projet, le niveau de déformation à froid correspond aux conditions de déformation sévère ( $e = 1.55-1.9$ ). Ces taux de déformation à froid présentent les limites supérieures de déformation qui peuvent être induites par la technique de laminage à froid. Donc, la déformation sévère en combinaison avec les traitements thermiques post déformation permettent d'étudier la formation d'une structure nanocristalline. Finalement, la comparaison permettra d'avoir une vue globale sur l'évolution de la structure, des propriétés fonctionnelles, mécaniques et thermiques en fonction du taux de travail à froid.

## 1.8 Objectifs du projet

Les objectifs de ce projet sont donc :

1. obtenir une structure partiellement amorphe et nanostructurée dans les deux alliages de mémoire de forme à base de titane-nickel (Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni) par laminage à froid sévère ( $e = 1.55-1.9$ );
2. étudier l'influence du taux de travail à froid et des conditions de traitements thermiques post déformation PDA = 200-700°C sur l'évolution de la structure et des propriétés mécaniques, thermiques et fonctionnelles de l'alliage;
3. comparer les résultats obtenus pour la déformation sévère avec ceux pour les taux de travail à froid faibles et moyens ( $e = 0.30-0.88$  pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et  $e = 0.30-0.77$  pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni [13]) afin de pouvoir

analyser l'ensemble des traitements thermomécaniques sur la formation de la structure ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques, thermiques et fonctionnelles.

L'analyse par la microscopie électronique à transmission permet d'étudier l'évolution de la structure de l'alliage suite aux différents traitements thermomécaniques. Les techniques de caractérisation telles que l'essai de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse dynamomécanique (DMA) et la mesure de la résistivité électrique (RE) permettent d'obtenir les températures et l'enthalpie de transformations de l'alliage. Pour sa part, l'essai de traction à température constante fournit les données de caractérisation mécanique telles que les contraintes caractéristiques ( $\sigma_y$ ,  $\sigma_{cr}$ , etc.) et les types d'effets obtenus (effets mémoire de forme et/ou superélastique). Finalement, la mesure des propriétés fonctionnelles telles que la contrainte générée et la déformation récupérable permettent de déterminer les meilleures conditions de la mise en forme de ces alliages.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE; CHOIX DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ET PLANIFICATION DES EXPÉRIMENTATIONS

Cette section présente : (1) la méthodologie d'expérimentation incluant la préparation des échantillons par la technique de laminage à froid répété et les traitements thermiques post déformation et (2) le choix des techniques de caractérisations telles que la calorimétrie différentielle à balayage, la résistivité électrique, l'essai de traction isotherme, la déformation récupérable et la contrainte générée. Les équipements ainsi que la méthodologie expérimentale sont exposés.

#### 2.1 Préparation des échantillons

Dans le cadre de ce projet, les échantillons en forme de fil de diamètre  $d_1 = 0.9$  mm et  $d_2 = 0.92$  mm de deux alliages (Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni) ont subi un laminage à froid ( $T_d = 22^\circ\text{C}$ ). Le matériau a été fourni par le *Central Research Institute for Materials (St-Peterburg, Russia)*. Le procédé de laminage à froid a été effectué à l'aide du laminoir FENN (modèle – 4-046) comportant quatre cylindres (figure 25).

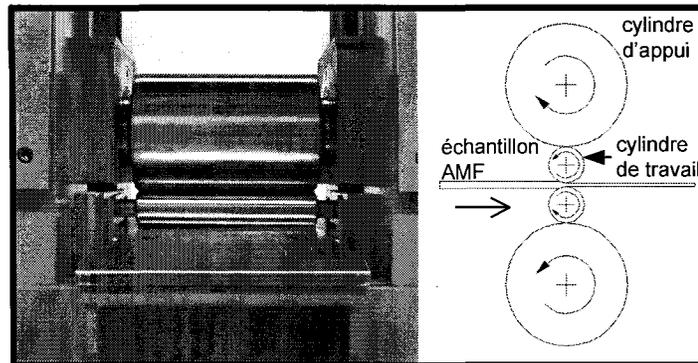


Figure 25 Laminoir à froid de mode quatre FENN

Cette disposition a pour avantage de réduire la surface de contact entre le cylindre de travail et la bande laminée, ce qui permet d'obtenir des feuilles plus minces pour la même pression.

L'étude sur le réchauffement possible de l'échantillon pendant le laminage à froid à température ambiante a démontré que la température  $T_d$  ne dépasse pas  $40^\circ\text{C}$  et donc peut être négligée [39].

Les températures de transformations martensitiques de deux alliages avant le procédé de laminage (l'état complètement recristallisé) sont présentées dans le Tableau III.

Tableau III

Températures de transformations martensitiques des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni suite à un traitement thermique de référence  $T = 700^\circ\text{C}$

Type de l'alliage et l'état de phase à $T_d$	$M_f, ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$	$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$
Ti-50.0at.%Ni martensitique	29	54	74	98
Ti-50.7at.%Ni prémartensitique	2	8	33	38

Le Tableau IV présente les conditions de laminage des deux alliages. Dans le cas de l'alliage martensitique, la déformation logarithmique est égal à  $e = 1.9$  (85% de réduction de l'épaisseur). Dans le cas de l'alliage prémartensitique, la déformation logarithmique est de 1.55 (80% de réduction de l'épaisseur). La vitesse du laminage correspond à 6 pieds/min. Les limites supérieures de déformation (1.9 et 1.55) correspondent au début de la formation de micro fissures sur les faces latérales des bandes laminées. Par ce fait, pour éliminer partiellement la présence de micro fissures, le polissage mécanique des échantillons a été effectué après la mise en forme.

Tableau IV

Conditions de laminage à froid des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni

Alliage	Diamètre initiale du fil $d_0$ , mm	Nombre des passes											
		1			2			3			4		
		$h_1$	$e$	$e, \%$	$h_2$	$e$	$e, \%$	$h_3$	$e$	$e, \%$	$h_4$	$e$	$e, \%$
Ti-50.0at.%Ni	0.9	0.65	0.32	27	0.4	0.8	55	0.22	1.4	75	0.14	1.9	85
Ti-50.7at.%Ni	0.92	0.44	0.74	52	0.24	1.34	74	0.2	1.55	80	—	—	—

## 2.2 Choix des traitements thermiques post déformation

Le traitement combiné consiste à effectuer le travail à froid (CW :  $e = 1.55-1.9$  de réduction de l'épaisseur) suivi d'un traitement thermique post déformation (PDA : 300 à 700°C). Un four Pyradia F300Hp permet d'effectuer tous les traitements thermiques nécessaires à l'étude présente. La figure 26 présente la synthèse des conditions de mise en forme et traitements thermiques post déformation des deux alliages étudiés dans le cadre de ce mémoire.

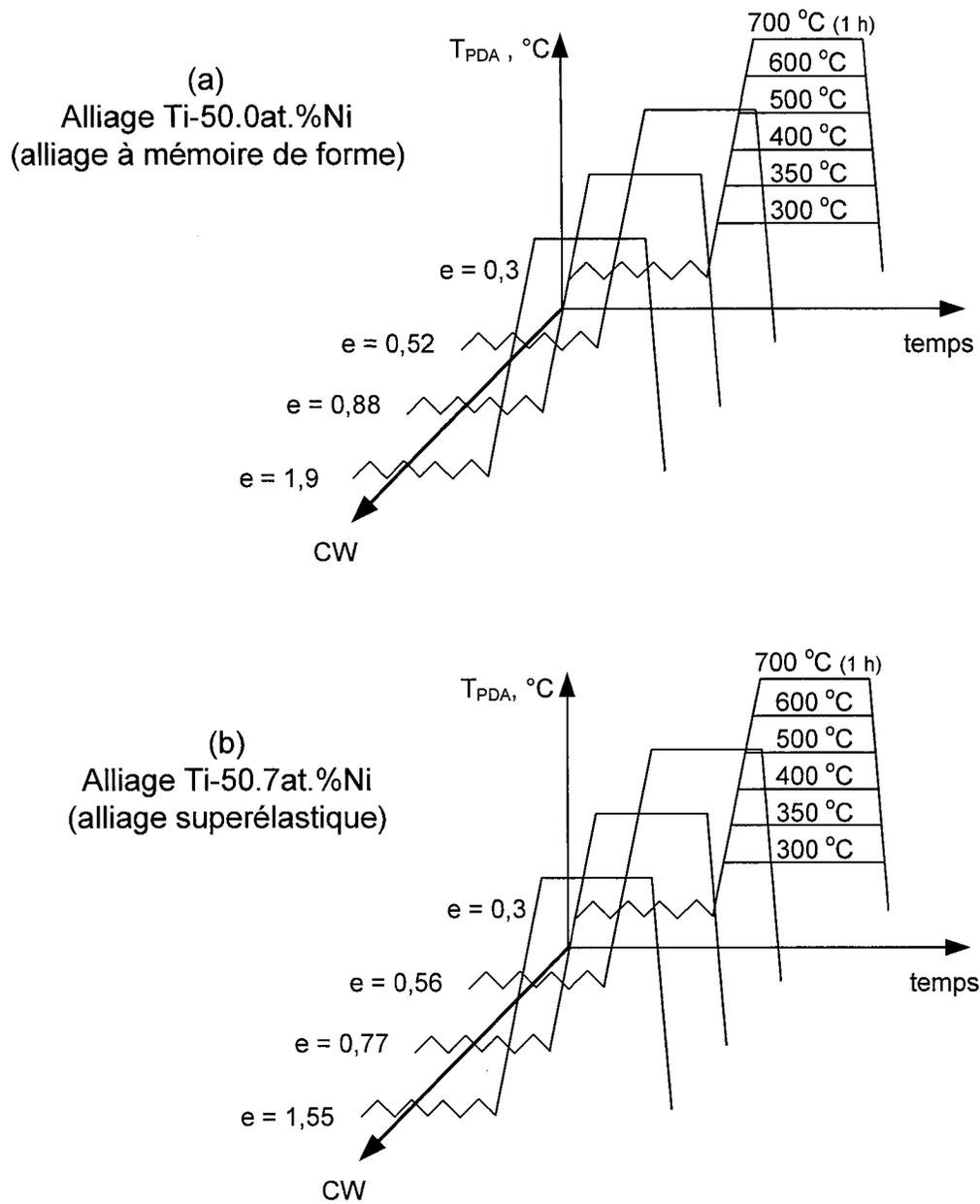


Figure 26 Schéma des conditions de la mise en forme et du traitement thermique post déformation des deux alliages étudiés : (a) alliage Ti-50.0at.%Ni, (b) alliage Ti-50.7at.%Ni

## 2.3 Techniques de caractérisation et planification des expérimentations

### 2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide (changement de phase du premier ordre); donc, il y a nécessairement l'échange d'une certaine quantité de chaleur avec le milieu extérieur lors de la transformation. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode de mesure thermique qui évalue ce flux de chaleur associé à la transformation martensitique. Cette méthode permet de déterminer le début et la fin de l'échange d'énergie (réaction endothermique ou exothermique) ainsi que l'énergie totale de ce changement de phase.

Les principaux objectifs de l'essai DSC appliqué aux alliages à mémoire de forme titane-nickel sont : (1) déterminer le ou les types de transformation de phase au chauffage et au refroidissement (simple stade  $B2 \leftrightarrow B19'$  et/ou multi stades  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ ), (2) déterminer les températures caractéristiques de transformation de phase (TRMT), (3) déterminer l'énergie de transformation  $\Delta H$  lors des transformations directes et inverses, (4) déterminer l'hystérésis thermique  $\Delta T$ . La figure 27 montre une courbe type d'un essai DSC. Les données brutes de l'essai DSC sont le flux de chaleur (en milliWatts) en fonction de la température de balayage (en degrés Celcius). Utilisant la méthode des tangentes (figure 27a) de la norme ASTM F 2004-00 [40], le traitement des données brutes permet d'obtenir les températures de fin et de début de transformation ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_s$  et  $R_f$ ) et l'énergie de transformation ( $\Delta H$ ). Les zones hachurées (figure 27b) représentent l'enthalpie de transformation.

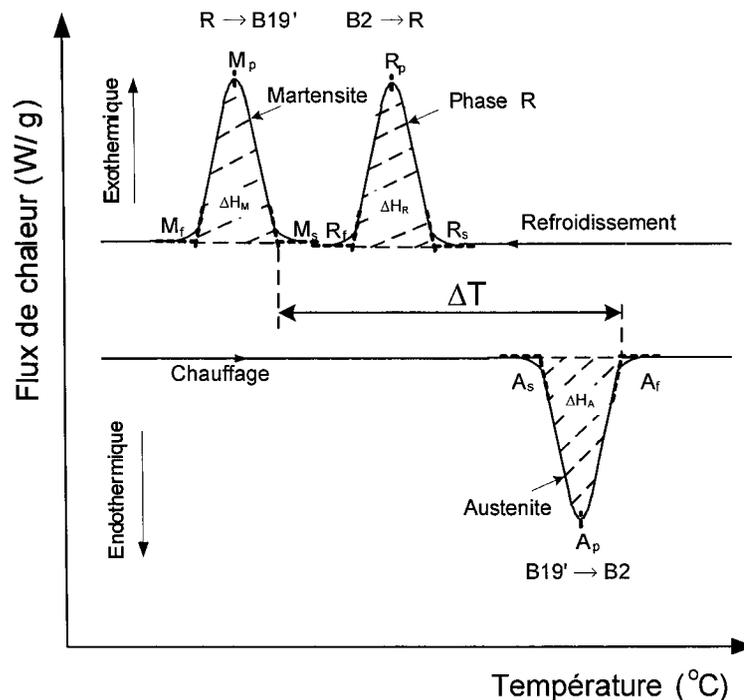


Figure 27 Courbe typique d'un essai DSC

La vitesse du chauffage et du refroidissement de l'échantillon influence significativement les mesures des températures de transformation et de  $\Delta H$ . Une augmentation de la vitesse de balayage produit un écartement des températures de début et de fin de transformation ainsi qu'une augmentation apparente de l'enthalpie de transformation. Afin de pouvoir comparer plusieurs essais DSC entre eux, il est donc impératif d'indiquer les rampes de chauffage/refroidissement. En ce sens, la norme ASTM F2004-00 [40] fixe la vitesse de balayage à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et dans le cadre du projet, les essais DSC seront effectués à cette vitesse [13;37].

La méthode de DSC permet la mesure des températures de début et de fin de nanocristallisation des métaux amorphes ainsi que leur énergie de cristallisation  $\Delta H$  [5;10;27;37]. Pour atteindre ce but, les essais de DSC seront effectués à la vitesse de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  afin de permettre une analyse comparative avec les résultats d'autres

chercheurs en ce qui a trait au volume de la fraction amorphe dans les mêmes alliages Ti-Ni [13;37] soumis à la déformation plastique sévère.

### Présentation de l'équipement utilisé pour les essais DSC

Les expérimentations de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées avec l'appareil *Pyris 1 DSC* fabriqué par la compagnie *Perkin-Elmer*. La figure 28 présente une vue d'ensemble de l'appareil de mesure (a) ainsi qu'un schéma de principe de l'appareil (b).

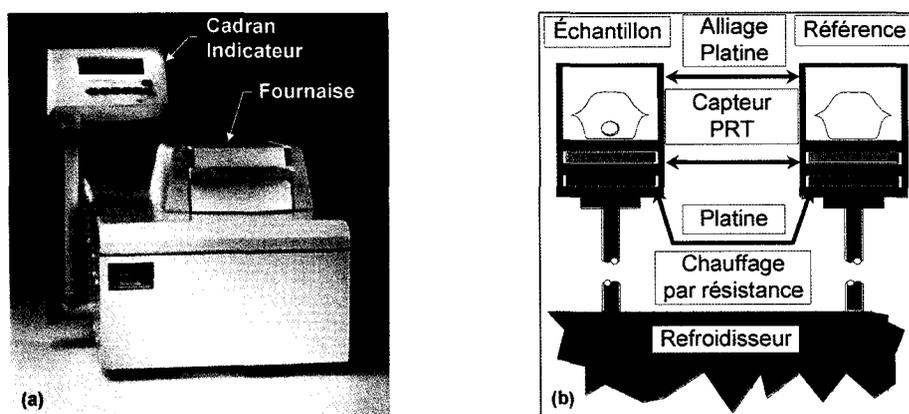


Figure 28 Appareil de calorimétrie différentielle à balayage : (a) l'appareil de mesure, (b) schéma interne des fournaises

Pendant un chauffage (ou un refroidissement), l'instrument impose une différence de température ( $\Delta T$ ) nulle entre la fournaise de l'échantillon et la fournaise de référence. Lors d'un balayage en température, afin de maintenir cette différence nulle, le flux de chaleur fourni à chacune des deux fournaises diffère selon la variation d'enthalpie de l'échantillon ( $\Delta H$ ), de sa capacité calorifique et des différentes résistances thermiques. Donc, la différence de température entre l'échantillon et la référence reste stable tant qu'aucune transformation de phase ne survient. Cependant, lors d'un changement de phase à l'état solide, il y a variation d'enthalpie qui se traduit par une variation du  $\Delta T$ .

Ainsi, l'appareil devra augmenter (ou diminuer) son flux de chaleur afin que la variation de température tende vers zéro. Ce flux de chaleur supplémentaire représente directement l'énergie absorbée (ou dégagée) par l'échantillon en fonction du temps de chauffage/refroidissement. Cette méthode de compensation de puissance mesure directement le flux de chaleur entre l'échantillon et la référence.

L'acquisition et le contrôle de données sont gérés par le logiciel *Pyris Manager* de la compagnie *Perkin-Elmer*. Le module *Pyris 1 DSC* fournit à l'utilisateur la possibilité de programmer un cycle thermique, de visualiser le flux de chaleur fourni à l'échantillon, de mesurer les TRMT, d'effectuer un traitement des données et d'exporter les données en format texte.

### **Préparation des échantillons**

La préparation des échantillons est une étape importante lors de l'analyse par DSC car elle pourrait affecter la structure interne du matériau et décaler les températures de transformations de phase. Ce décalage peut être induit par la présence d'une couche d'oxyde sur la surface de l'échantillon ainsi que par l'introduction des zones de d'écrouissage localisées par la coupe des échantillons et le polissage mécanique. La surface de l'échantillon en contact avec l'appareil DSC doit être suffisamment importante et, si possible, constante entre les mesures afin de ne pas diminuer la conductivité thermique de l'échantillon. Les principales étapes de la préparation des échantillons sont :

- avant le traitement thermique, couper les échantillons de dimension applicable afin d'effectuer l'essai de DSC;
- effectuer un traitement thermique;
- procéder au polissage chimique dans une solution  $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$  afin d'enlever la couche d'oxyde [21];
- couper les échantillons à l'aide d'une scie à diamant à basse vitesse;

- nettoyer les échantillons à l'aide d'une solution de méthanol et d'un bain à ultrason;
- mesurer la masse des échantillons à l'aide d'une balance ayant une précision de  $\pm 0.1$  mg.

### **Choix de la plage et des températures de balayage**

Suite aux études précédentes [13], il a été décidé de limiter la température supérieure de balayage lors d'un essai DSC à la température de PDA. L'essai de DSC contribue à un traitement thermique additionnel du matériau pour le cas où la température supérieure de balayage est plus haute que la température de PDA. Un traitement thermique additionnel favorise la relaxation de la structure et affecte grandement les résultats lors du refroidissement suivant. En utilisant le principe d'équivalence temps-température, cette température de balayage ( $T_x$ ) correspond à un temps additionnel de traitement thermique de  $\frac{(T_x - T_{PDA}) \text{deg}}{10 \text{deg/min}}$ . Plus la différence entre la température de traitement thermique et la limite supérieure de l'essai DSC est grande, plus cet effet est prononcé.

#### **2.3.2 Essais de traction isotherme**

En général, l'essai de traction uniaxial est un essai mécanique communément employé afin de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux (limite d'écoulement, contrainte critique de la transformation martensitique) et le comportement en traction (effet de mémoire de forme ou effet superélastique). La figure 29 montre le schéma de deux essais de traction réalisés dans le domaine (a) martensitique et (b) austénitique et la façon dont les principaux paramètres sont mesurés.

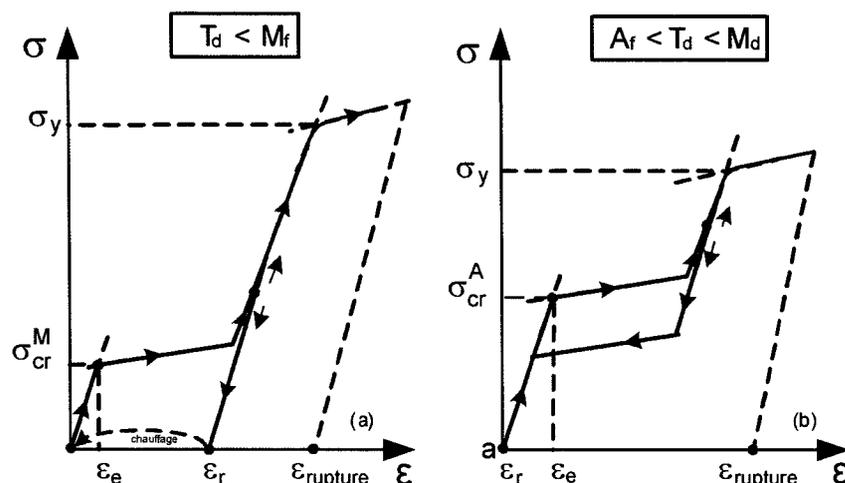


Figure 29 Schéma de courbes typiques de traction des AMF (1) déformé à la rupture  $\epsilon_{rupture}$  et (2) à une  $\epsilon < \epsilon_{rupture}$  : (a) domaine martensitique : comportement mémoire de forme (b) domaine austénitique : comportement superélastique

Lorsque l'essai est réalisé pour une température inférieure à  $M_f$ , l'échantillon est dans le domaine martensitique (figure 29a). Lorsque l'essai est réalisé à une température comprise entre  $A_f$  et  $M_d$ , l'échantillon est dans le domaine austénitique (figure 29b).

La contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) représente la contrainte minimum qu'il faut appliquer afin d'atteindre la plateforme de réorientation ( $\sigma_{cr}^M$ ) ou de transformation de la martensite ( $\sigma_{cr}^A$ ) et ( $\epsilon_e$ ) est la déformation correspondante. La contrainte critique correspond à l'intersection du prolongement de la branche élastique et du plateau de déformation [21]. La limite élastique du matériau ( $\sigma_y$ ) représente la contrainte d'écoulement du matériau. Cette valeur est calculée à l'intersection où la pente élastique de la martensite réorientée varie de 0.2% [41]. La déformation résiduelle ( $\epsilon_r$ ) est considérée ici comme étant la déformation suite au déchargement et est généralement nul pour la superélasticité (SE). Ce paramètre permet de quantifier l'obtention de ES :  $\epsilon_r^{SE} \rightarrow 0$  tandis que  $\epsilon_r^{SME} \rightarrow \epsilon_i$ .

Ce projet propose donc de procéder systématiquement à des essais de traction isothermes pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et l'alliage Ti-50.7at.%Ni à différentes températures de déformation ( $T_d = -18$  à  $200^\circ\text{C}$ ) suite à un travail à froid CW :  $e = 1.55-1.9$  et différents traitements thermiques post déformation (PDA =  $350$  à  $700^\circ\text{C}$ ). Ces données de traction jumelées avec celles obtenues pour  $e = 0.3-0.88$  [13] permettent donc d'obtenir une vue globale de l'ensemble des propriétés thermomécaniques du matériau en fonction de la température de déformation, de la température de PDA et du niveau de travail à froid.

### **Préparation des échantillons**

Dans un premier temps, il a été démontré que les conditions initiales (état après la trempe + chemin thermique emprunté) avant de procéder à un essai de traction isotherme ont une influence importante sur les résultats de l'essai de traction [13]. La figure 30 schématise la problématique de cette étude. L'état de phase de l'alliage à la température ambiante suite à un traitement thermique post déformation et une trempe dépend de la température de la trempe et des températures de la transformation martensitique. Il faut supposer ici que l'échantillon est toujours amené à la température ambiante afin de pouvoir le manipuler et le fixer dans le banc d'essai de traction. Pour un échantillon ayant été trempé à l'eau à température ambiante (rouge), l'état de phase après la trempe serait austénite. Par contre, un échantillon trempé à l'eau glacée (bleu) puis amené à la température ambiante serait en état martensitique. L'échantillon est chauffé (dans les deux cases) jusqu'à une température de déformation  $T_d$  qui est située dans la zone biphasée, on peut voir que l'évolution de la contrainte critique est différente en fonction des conditions initiales.

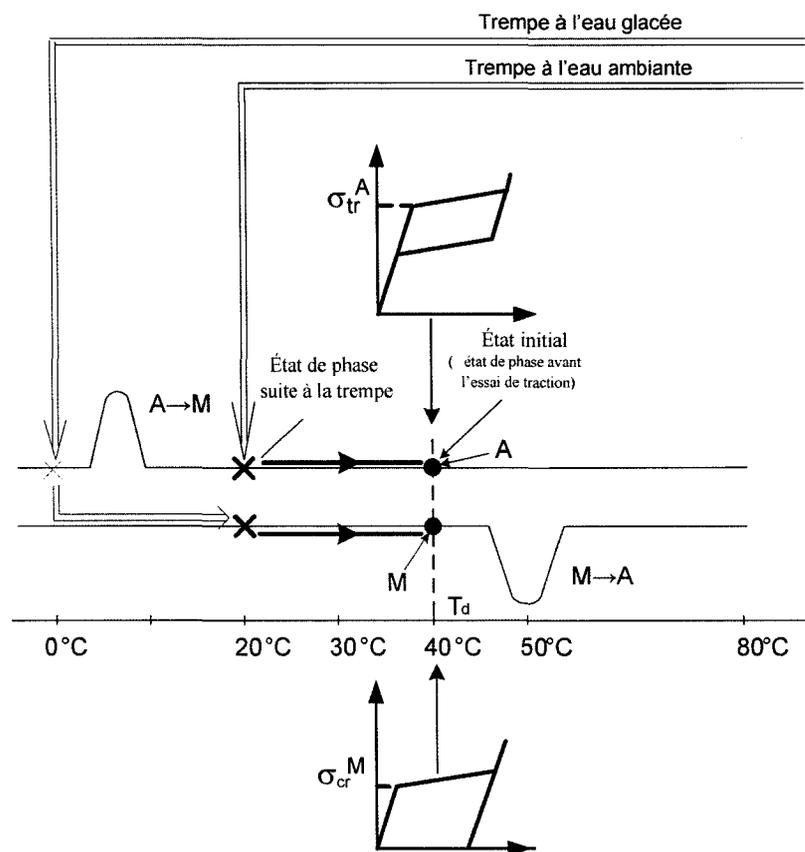


Figure 30 Schéma DSC représentant l'état de phase suite à une trempe à la température ambiante ou à l'eau glacée et les deux chemins thermiques menant à un essai de traction à  $T_d = 40^\circ\text{C}$  [13]

Pour établir une procédure commune afin d'obtenir l'évolution de la contrainte critique de transformation en fonction de la température de déformation, il est primordial de chauffer l'échantillon au-dessus de  $A_f$  avant d'effectuer tout essai (figure 31).

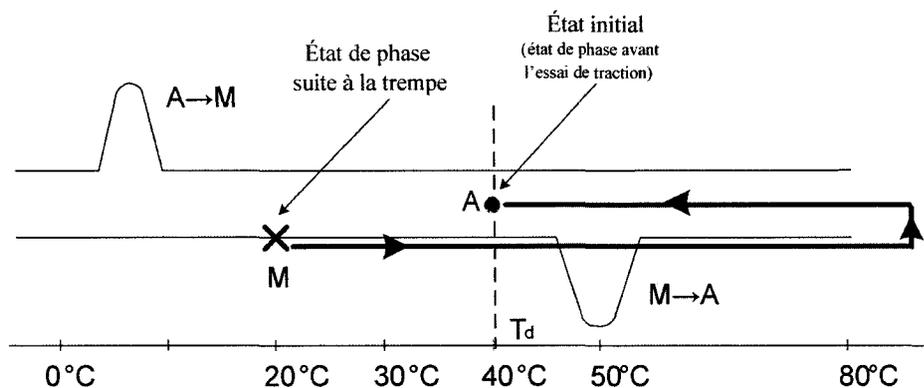


Figure 31 Chemin thermique utilisé dans le cadre des essais de traction isothermes [13]

### Méthodologie expérimentale

Dans un premier temps, deux échantillons différents d'une longueur effective de 70 mm ont été utilisés pour l'essai à 4% et à la rupture afin d'éliminer l'effet du cyclage mécanique.

Les essais de traction isothermes sont effectués avec le banc d'essai présenté à la figure 32. La force ainsi que l'élongation de l'échantillon sont respectivement mesurées par une cellule de charge et un capteur de déplacement de type LVDT. Une fournaise contrôlée par un auto-transformateur variable assure le balayage pour les hautes températures (20 à 350°C). Un bain thermique est utilisé afin d'obtenir les températures basses (-20 à 20°C). La mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type K. Un système d'acquisition Labview permet de mesurer et d'enregistrer simultanément la force, le déplacement ainsi que la température.

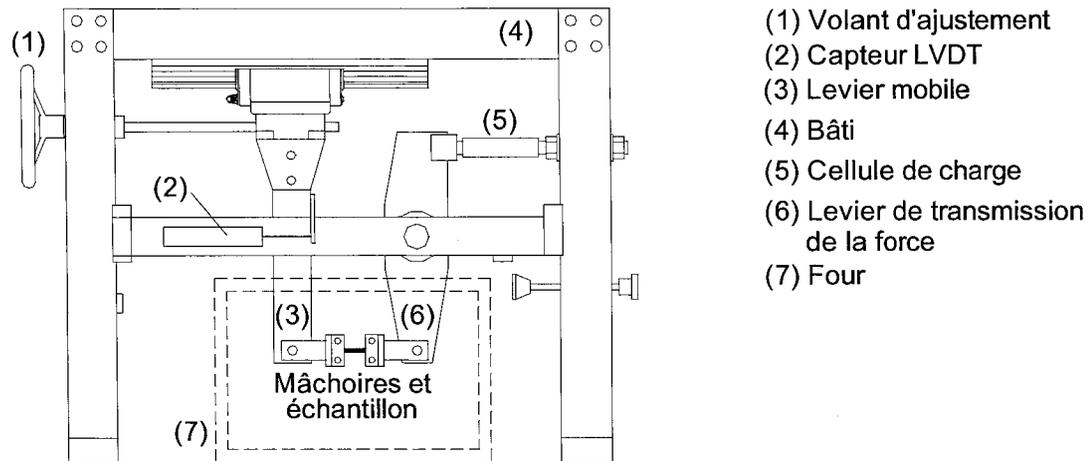


Figure 32 Banc d'essai utilisé pour les tests de traction isothermes

### 2.3.3 Essais de déformation récupérable

Les essais de déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) sont effectués en mode de flexion sur les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni. Basés sur les résultats DSC, tous les essais ont été réalisés à la  $T_d \approx M_s$  (la dernière étant détectée par DSC).

La figure 33 présente la séquence de déformation et de restitution de forme au chauffage nécessaire à la réalisation d'un essai de déformation récupérable en flexion. À partir de la température ambiante (figure 33a), l'échantillon est chauffé au-dessus de température  $A_f$  puis trempé à la température  $M_s$ . Par la suite, l'échantillon est déformé en flexion (figure 33b) puis relâché permettant le retour élastique du matériau. L'échantillon est ensuite chauffé au-dessus de la température  $A_f$  (figure 33c). Lorsque qu'aucune déformation plastique n'est engendrée, la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) est égale à la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) ( $\epsilon_i = \epsilon_r$ ). Lorsque la déformation est trop importante, une déformation plastique survient et le retour de forme sera incomplet ( $\epsilon_i > \epsilon_r$ ). Il existe donc une déformation induite pour laquelle il y aura une déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ).

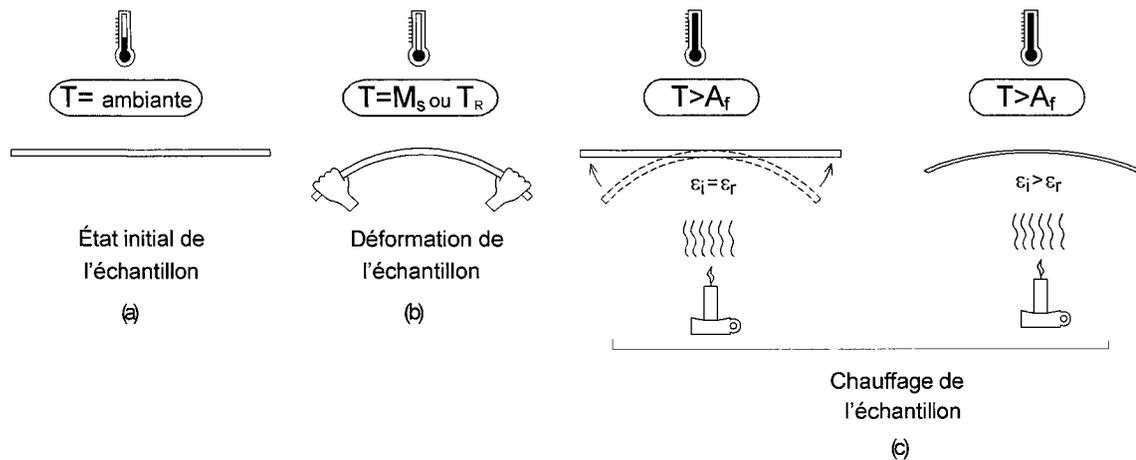


Figure 33 Représentation schématique de la séquence thermomécanique d'un essai de déformation récupérable en flexion

### Méthodologie expérimentale

Suite aux traitements thermomécaniques (CW + PDA), les échantillons sont polis mécaniquement afin d'éliminer les microfissures et la couche d'oxyde pour ensuite être coupés (longueur  $\approx 10$  mm). Les échantillons sont chauffés au-dessus de la température  $A_f$ , puis refroidis à la température  $T_d$  dans un bain thermique ( $0 < T_d < 100^\circ\text{C}$ ) ou un bain cryogénique ( $-100 < T_d < 0^\circ\text{C}$ ). Par la suite, le spécimen est déformé en flexion à l'aide d'un mandrin cylindrique à la température  $T_d \approx M_s$ . La figure 34 représente schématiquement un essai de déformation récupérable. Suite à la flexion, l'échantillon est relâché à la température de déformation afin de permettre le retour élastique du matériau. La déformation induite  $\epsilon_i = \epsilon_t - \epsilon_e$  est mesurée (où  $\epsilon_t$  est la déformation totale,  $D_m$  est le diamètre du cylindre,  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\epsilon_e$  est la déformation élastique).

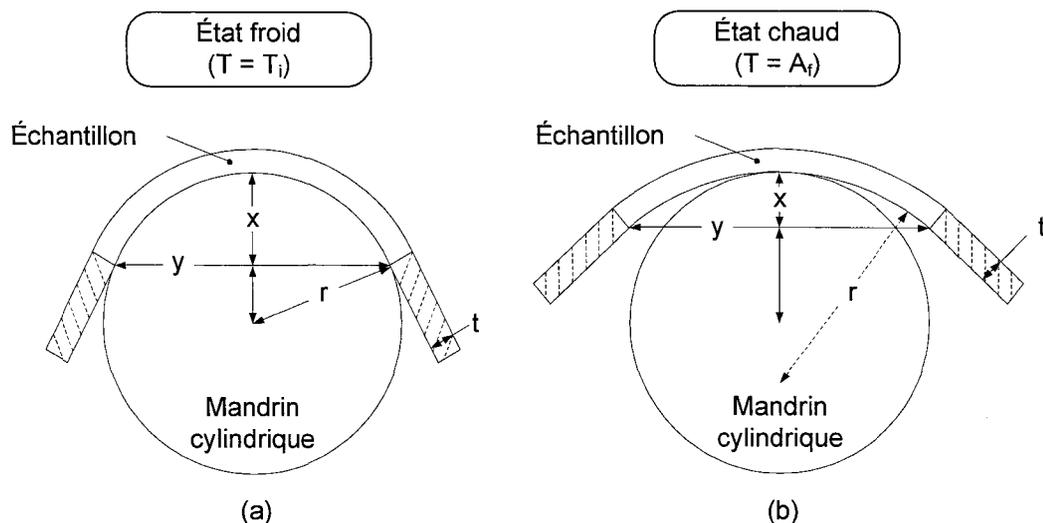


Figure 34 Représentation schématique de l'expérimentation de la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ): (a) déformation de l'échantillon à  $T_d \approx M_s$ , (b) récupération de la forme suite au chauffage au-dessus de  $A_f$

Les distances « x » et « y » sont mesurées à l'aide d'un papier millimétrique. Ces deux mesures représentent respectivement la hauteur et la largeur de l'arc produit par la flexion. Suite à cette mesure, l'échantillon est chauffé au-dessus de la température  $A_f$  et les distances « x » et « y » sont mesurées de nouveau. La déformation induite ( $\epsilon_i$ ), la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) ainsi que la déformation résiduelle ( $\epsilon_f$ ) sont calculées avec les équations 2.3 et 2.4.

$$\epsilon_{i,f} = \frac{t}{D_{i,f}} \quad (2.3)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_i - \epsilon_f \quad (2.4)$$

où « t » est l'épaisseur de l'échantillon.  $D_i$  et  $D_f$  représentent le diamètre initial (après le retour élastique) et final (suite à la réalisation du retour de forme). En se basant sur la figure 34, le rayon de courbure suite à la déformation peut être calculé à l'aide de l'équation 2.5.

$$r^2 = \left(\frac{y}{2}\right)^2 + (r - x)^2 \quad (2.5)$$

où « x » et « y » représentent les distances mesurées et « r », le rayon calculé. L'équation 2.5 peut être réécrite en terme des distances initiales et finales mesurées afin d'obtenir les diamètres initiaux et finaux (équation 2.6).

$$D_{i,f} = \frac{\left(\frac{y_{i,f}}{2}\right)^2 + (x_{i,f})^2}{x} \quad (2.6)$$

#### **2.3.4 Génération de contrainte au chauffage et résistivité électrique sous contrainte**

Cette section présente le principe de mesure de la génération de contrainte comprenant la mesure de la résistivité électrique sous contrainte.

##### **Mécanisme de génération de contrainte au chauffage**

La figure 35 permet de visualiser schématiquement le mécanisme de génération de contrainte.

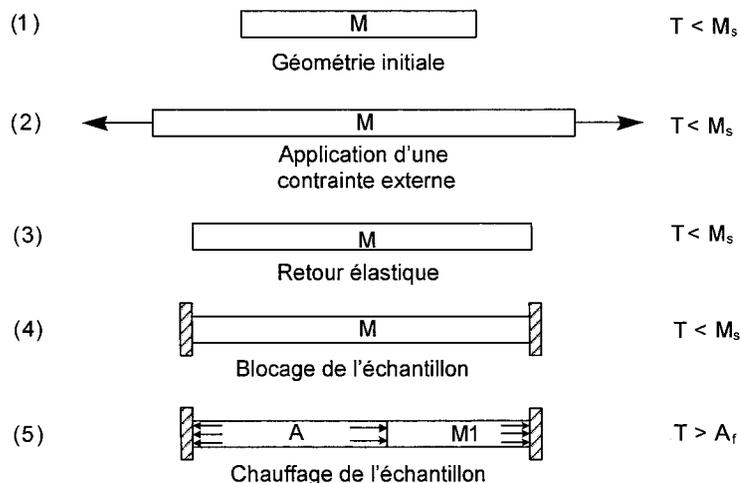


Figure 35 Schéma du mécanisme de génération de contrainte au chauffage [11]

Afin d'obtenir la génération de contrainte au chauffage, l'échantillon est préalablement déformé (2) à une température de déformation  $T_d$  ( $T < M_s$ ). Par la suite, l'échantillon est déchargé (3). Le déchargement est accompagné d'un retour élastique et l'AMF présente une déformation pseudo-plastique. À partir de ce point, l'encastrement ( $\varepsilon = \text{constante}$ ) de l'échantillon (4) empêchera le retour de forme et générera ainsi une force lors d'un chauffage subséquent (5).

Lors de la transformation martensitique, il survient des changements dans les propriétés physiques et électriques du matériau. En effet, la résistivité électrique est une mesure qui permet de caractériser le changement des propriétés d'un matériau pendant un balayage en température sous contrainte et donc nous renseigner sur les températures de transformation de phase lors du chauffage et du refroidissement.

Les principaux paramètres régissant le mécanisme de génération de contrainte sont la déformation initiale induite ( $\varepsilon_i$ ), la température et la fraction volumique de la phase induite. En effet, la relation existant entre la contrainte, la déformation et la température peut être exprimée par l'équation 2.7 [13]:

$$\Delta\sigma = \underbrace{E * \Delta\varepsilon}_{\substack{\text{facteur} \\ \text{mécanique}}} + \underbrace{\Theta * \Delta T}_{\substack{\text{facteur} \\ \text{thermique}}} + \underbrace{\Omega * \Delta\xi}_{\substack{\text{facteur de} \\ \text{la fraction} \\ \text{volumique}}} \quad (2.7)$$

où  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $T$ , et  $\xi$  sont respectivement la contrainte, la déformation, la température et la fraction volumique de la phase induite.  $E$ ,  $\Theta$  et  $\Omega$  représentent respectivement le module d'élasticité, une constante thermo-élastique et un coefficient prescrivant la phase de transformation. Si l'influence de l'expansion thermique est négligeable (facteur thermique  $\approx 0$ ), la relation de la contrainte générée au chauffage sous déformation constante ( $\Delta\varepsilon = \text{facteur mécanique} = 0$ ) peut être réécrite de la façon suivante [42]:

$$\Delta\sigma = \Omega * \Delta\xi \quad (2.8)$$

Ainsi, la contrainte générée est donc proportionnelle à la fraction volumique de la phase induite. Tout comme la déformation récupérable au chauffage, la contrainte générée possède, pour un matériau donné, une valeur maximale tenant compte de la déformation initiale. La figure 36 permet de visualiser ce phénomène selon les espaces « contrainte générée – déformation initiale » ( $\sigma_{\text{gen}} - \varepsilon_i$ ) (figure 36b) et « contrainte générée/résistivité électrique – température » ( $\sigma_{\text{gen}} - T$ ) (figure 36a).

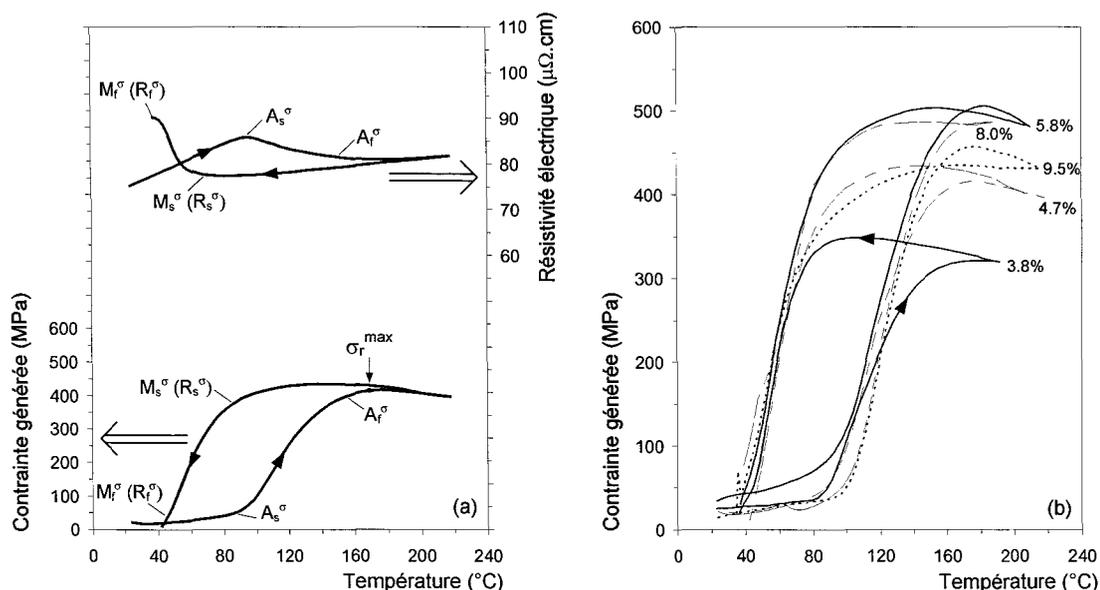


Figure 36 Courbes typiques d'essais de la contrainte générée/résistivité électrique pour un alliage Ti-50.0at.%Ni (CW :  $e = 0.88$  PDA =  $500^{\circ}\text{C}$ ): (a) en fonction de la température de l'échantillon; (b) en fonction de la déformation et de la température de l'échantillon

La figure 36a présente l'allure typique de l'essai de génération de contrainte et l'évolution de résistance électrique en fonction de la température de balayage. À partir de la température  $A_s^{\sigma}$ , la contrainte générée augmente jusqu'à la température  $A_f^{\sigma}$  et se stabilise quand  $T > A_f^{\sigma}$ . Cette dernière section de la courbe de génération de contrainte correspond à la situation quand la limite d'écoulement de la phase mère devient inférieure à la contrainte critique de transformation. La phase austénitique commence alors à être déformée plastiquement et la contrainte diminue. Donc, la valeur de la contrainte générée maximale  $\sigma_r^{\max}$  est déterminée par les propriétés mécaniques de la phase austénitique [1]. Lors du refroidissement, la contrainte générée diminue à partir de la température  $M_s^{\sigma}$  (ou  $R_s^{\sigma}$ ) allant jusqu'à la température  $M_f^{\sigma}$  ou  $R_f^{\sigma}$  et se stabilise.

La figure 36a permet également d'illustrer le principe d'obtention des températures de transformation sous contrainte par la méthode de résistivité électrique. Pendant le

chauffage, la résistivité augmente linéairement jusqu'à l'atteinte du point  $A_s^\sigma$  où il y a un changement brusque de la pente de la courbe. Ce point désigne le début de la transformation inverse et correspond au début de la génération de contrainte. Par la suite, la résistivité diminue jusqu'à l'atteinte d'un nouveau point d'inflexion  $A_f^\sigma$  qui correspond aussi à la température de fin de génération de contrainte. Pendant un refroidissement, la courbe suit une diminution de la résistivité en fonction de la température jusqu'au début de la transformation au point  $M_s^\sigma$  (ou  $R_s^\sigma$ ). Ce point concorde aussi avec le début du relâchement de la contrainte générée par le matériau.

La figure 36b présente une série de courbes typiques de génération de contrainte en fonction de la température de balayage et de la déformation initiale avant chauffage ( $\epsilon_i$ ). Cette figure montre que plus la déformation initiale est élevée, plus la plage de températures de la génération de contrainte ( $A_f^\sigma - A_s^\sigma$ ) s'élargit et se décale vers de plus hautes températures et la déformation initiale optimale pour ce matériau se situe à 8%. [1].

### **Méthodologie expérimentale**

Cette section présente la méthodologie expérimentale des essais de génération de contrainte accompagnée par la mesure de résistivité électrique sous contrainte. La longueur effective de l'échantillon entre les mâchoires est de 70 mm. Suite aux traitements thermomécaniques, les échantillons sont polis mécaniquement afin d'enlever la couche d'oxyde. À l'aide du banc d'essai présenté à la figure 32, l'échantillon est fixé entre les mâchoires, puis une pré-contrainte de 15N ( $\approx 11$  MPa) est appliquée.

Les branchements électriques (type de montage « quatre fils ») et du thermocouple sont effectués. Le montage de mesure est placé dans le bain thermique puis une déformation initiale est appliquée ( $\epsilon_i$  entre 2 et 11%) à une température près de  $M_s$ . Par la suite, les branchements du système de mesure de la résistivité électrique sont effectués (voir figure 37) et un balayage en température est imposé ( $20^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ). Un

Le courant circule à travers de l'échantillon et la tension est mesurée à ses bornes. Par la suite, les mesures de voltage et de température sont enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition de données.

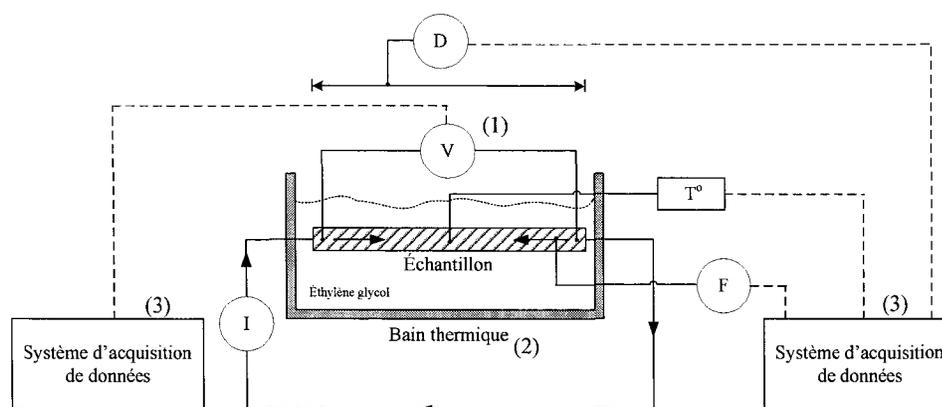
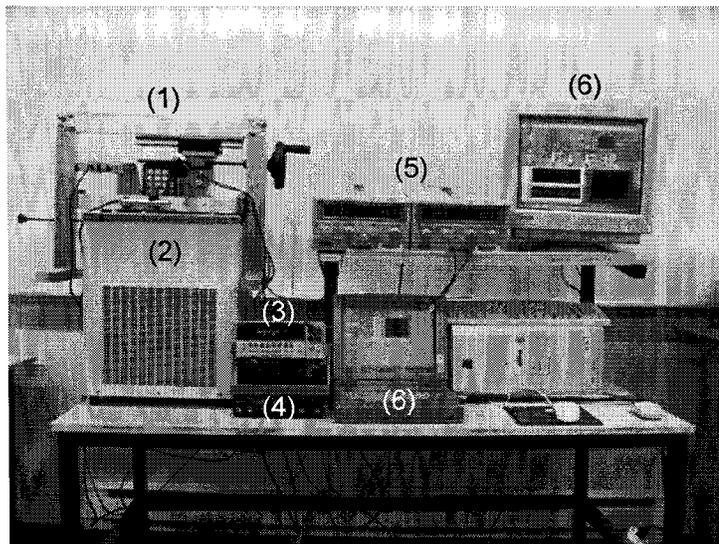


Figure 37 Schéma du banc d'essai et du branchement du système de mesure de la résistivité électrique [13]

Le banc d'essai utilisé pour la mesure de la résistivité électrique pendant le balayage en température à déformation constante est constitué des trois sous-composantes principales: (1) multimètre, (2) bain thermique et (3) système d'acquisition de données. La figure 38 présente une vue générale du montage lorsque ce dernier est en place.

Un logiciel d'acquisition Labview permet de mesurer et d'enregistrer simultanément la force, le déplacement, le voltage aux bornes ainsi que la température.



- (1) : Montage de mesure
- (2) : Bain thermique
- (3) : Multimètre
- (4) : Source de courant
- (5) : Source de voltage
- (6) : Systèmes d'acquisition

Figure 38 Banc d'essai pour la mesure de la résistivité électrique

## CHAPITRE 3

### ESSAIS DE CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE

La méthodologie expérimentale des essais de calorimétrie différentielle à balayage est présentée à la section 2.3.1.

#### 3.1 Résultats DSC (Ti-50.0at.%Ni)

##### 3.1.1 Résultats DSC (e = 1.9)

Cette section présente les résultats de DSC obtenus sur l'alliage Ti-50.0at.%Ni ayant subi une déformation sévère (e = 1.9) et des traitements thermiques post déformation. Les données brutes et les données traitées telles que l'enthalpie de transformation et les températures de transformation sont aussi présentées. Le Tableau V résume la méthodologie expérimentale des essais DSC pour cet alliage.

Tableau V

Méthodologie expérimentale des essais DSC pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni

CW	PDA (°C)	Taux de chauffage/ refroidissement (°C/min)	Plage de balayage (°C)
1.9	300, 330, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700	10	chauffage : -50 à 150 refroidissement : 150 à -50

##### 3.1.1.1 Données brutes DSC

La figure 39 présente les données brutes de l'essai DSC pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni ayant subi une série de traitements thermomécaniques.



Les courbes de DSC sont présentées avec les images de microstructures obtenues à l'aide de la microscopie électronique à transmission (MET) correspondant aux conditions de traitements thermiques sélectionnés afin de pouvoir interpréter les comportements thermiques. Les analyses par MET ont été effectuées et interprétées à l'aide du Prof. Sergei Prokoshkin du *Moscow State Institute of Steel and Alloys (MISA)* dans le cadre d'une entente de collaboration ÉTS/MISA 2002-2005.

De façon générale, la plage de températures des traitements thermiques (300-700°C) peut être divisée en trois zones en fonction de l'état structural et les résultats de DSC tel qu'illustré à la figure 39.

### **Analyse microstructurale**

Le laminage à froid ( $n = 1.9$ ) engendre la formation d'une structure mixte nanocristalline et amorphe. Il est possible de voir sur la figure 39a qu'une zone de nanograins (de taille de 2-8 nm) est uniformément répartie dans la matrice amorphe.

Après PDA à  $T = 300^\circ\text{C}$ , une structure spécifique de la distribution des grains bimodale est formée. À partir de la structure nanocristalline déjà existante, les nanograins grossissent et à partir de la structure amorphe, la cristallisation de nouveaux nanograins est observée. De ce fait, la taille des grains moyenne varie entre 3 et 20 nm (figure 39b). Après PDA à  $T = 350^\circ\text{C}$ , la structure demeure nanométrique. Les grains formés à partir de la structure initialement amorphe ont une taille de 5-25 nm et les grains initialement nanostructurés ont une taille de 30-80 nm (figure 39c). Suite à un PDA à  $T = 400^\circ\text{C}$ , la taille des grains varie entre 20-120 nm. Toutefois, la majorité des grains ont une taille de 50-80 nm : figure 39d. L'augmentation de la taille des grains mène à la formation et à l'augmentation de la fraction volumique de la martensite autoaccommodante.

Donc, la zone des températures basses (300-400°C) représente le début de la nanocristallisation et du faible grossissement des nanograins. Dans cette plage, les tailles des grains restent dans la zone nanométrique ( $d < 100$  nm).

De la même façon, une température de traitement thermique de 450°C favorise le grossissement des grains jusqu'à 150-300 nm. La majorité des grains sont formés de martensite (figure 39e). Dans le même ordre d'idée, un PDA à  $T = 500^\circ\text{C}$  produit le grossissement des grains jusqu'à 200-400 nm et même l'augmentation de la fraction volumique de martensite à cause de l'augmentation de  $M_s$  (figure 39f).

Donc, la zone des températures moyennes (450-550°C) est considérée comme la zone de grossissement des grains. La taille des grains reste dans la plage submicrométrique ( $d < 1 \mu\text{m}$ ).

Finalement, la zone des températures hautes de traitement thermique post déformation PDA à  $T = 600-700^\circ\text{C}$  correspond au début de la recristallisation ainsi qu'à la formation d'une structure complètement recristallisée avec des tailles de grains de l'ordre de la dizaine de micromètres (figure 39f).

### **Analyse calorimétrique (interprétation)**

Dans la zone de températures de PDA = 300 à 400°C, les largeurs des pics DSC ainsi que les hauteurs des pics de transformation sont significativement plus bas que pour les autres températures de traitement thermique (figure 39). Après le PDA = 300-350°C, les courbes montrent la présence d'une transformation multiétape des deux phases (R et B2) qui sont superposées.

Plusieurs analyses DSC [7] et MET [9;37] sur les alliages TiNi démontrent que la diminution de la taille des grains dans les structures amorphes et nanostructurées affecte la transformation martensitique. De ce fait, les phases en présence varient selon la taille des grains (Tableau VI). Les phases présentes sont indiquées par \*. La fraction volumique de martensite est indiquée entre les parenthèses.

Tableau VI

Influence de la taille de grains sur les phases en présence[37]

Taille de grain (nm)	B2	Phase R	B19'
<15	*	-	-
15-60	*	*	-
60-150	*	*	*(<0.3)
>150	*	-	*(>0.8)

Il est à noter que dans les métaux nanostructurés, la transformation martensitique peut être inhibée par l'introduction d'énergies élastiques (énergie de dislocations, énergie d'interaction entre les dislocations et les jointes de grains [20]), de défauts d'empilement ou par l'affinement de la structure [37]. Suite à un traitement thermique à basse température, la structure des matériaux nanostructurés ne contient pas de dislocations, alors qu'elle contient peu de déformations élastiques [37] dues à la formation de nombreux joints de grains. Les joints des nanograins participent comme des obstacles à la propagation des macles de martensite. Pour cette raison, il est plus facile pour la martensite de germer aux joints de grain que dans les grains [43].

L'affinement des grains jusqu'au niveau nanométrique mène à des changements de séquences des transformations : la séquence B2 → B19' se transforme en B2 → R → B19' [7;17;37]. Quand la taille des grains est inférieure à 150 nm, la température du début de la transformation martensitique  $M_s$  se décale vers une température plus basse qui se situe en dessous de la température de la transformation de la phase R (figure 39, Tableau I, [37]). Quand la taille de grain est inférieure à 60 nm, la transformation martensitique est complètement bloquée et la phase R est présente (figure 39c, Tableau VI). Finalement, la présence de la taille de grains inférieurs à 15 nm bloque complètement les transformations martensitiques (figure 39b et Tableau VI).

La présence des contraintes dans les joints des grains favorise, premièrement, la germination de la phase R favorisant l'accommodation de la martensite. L'effet de la diminution de la taille des grains conduit à la diminution de la distance entre les macles dans le volume. Parallèlement, cet effet mène à l'augmentation de la barrière énergétique menant à la répression complète de la transformation martensitique ou favorise la formation de la phase R et décale les transformations martensitiques vers les températures plus basses.

Thermodynamiquement, ce phénomène peut être visualisé à l'aide de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température (figure 40). Suivant la diminution de la taille des grains, la courbe de B19' est décalée vers les énergies plus hautes. Toutes les températures d'équilibre thermodynamique des phases sont alors décalées vers les températures plus basses. Cette explication est également correcte pour le cas de la présence d'une haute densité des dislocations ou de précipités fins.

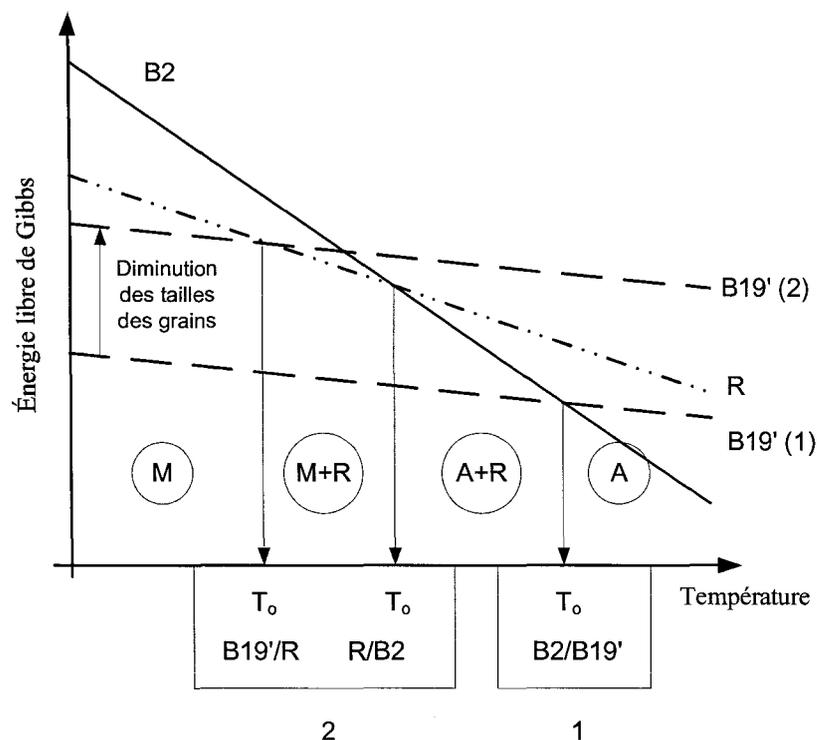


Figure 40 L'explication thermodynamique simplifiée de la présence de la phase R et de l'influence de la taille de grains sur la transformation martensitique. (1) cas de l'équilibre thermodynamique en présence d'une structure conventionnelle ( $d \sim 20 \mu\text{m}$ ); (2) cas d'équilibre thermodynamique en présence de la structure affinée ( $60 < d < 100 \text{ nm}$ ) [44]

En concluant, dans notre cas, on peut dire que la diminution de l'amplitude des pics pour les basses températures de PDA ( $300\text{-}350^\circ\text{C}$ ) peut être expliquée par la diminution de la quantité de la martensite transformée due à la présence des grains très fins ( $d < 60 \text{ nm}$ ) et les transformations  $R \rightarrow B19'$  sont bloquées par les joints des nanograins [37]. Cette transformation réapparaît après le PDA =  $400^\circ\text{C}$  à une température inférieure à  $-50^\circ\text{C}$ , soit  $-100^\circ\text{C}$ , qui correspond au moment où la majorité des grains atteignent la taille de  $50\text{-}80 \text{ nm}$ . Probablement, la transformation  $R \rightarrow B19'$  peut être observée à des températures plus basses que  $-100^\circ\text{C}$  (cette température été en dehors de la plage de balayage) lorsque ce PDA mène à la formation d'une fraction de grains avec la taille de

30-80 nm. Donc, les PDA = 350-400°C présentent les températures de traitement thermique qui produisent la plus large hystérésis thermique  $\Delta T > 150^\circ\text{C}$ .

Dans la zone de températures de PDA de 450 à 550°C, la quantité de martensite transformée augmente. Les amplitudes des pics de transformation sont davantage développées dû à une fraction plus importante de la phase transformée et à la grande énergie accumulée pendant le laminage à froid sévère. Les transformations sont toujours accompagnées d'une phase R dont la température reste stable. L'apparition de la phase R indique la présence de contraintes internes, ces dernières jouant le rôle de barrière énergétique à la formation de la martensite.

Dans la zone de températures de PDA de 600 à 700°C, la transformation est à un seul stade (i.e. B2  $\leftrightarrow$  B19'). Dans ce cas, nous pouvons dire que pour cette plage de températures de traitement thermique, l'austénite est complètement recristallisée et la structure ne possède pratiquement plus de contraintes internes.

### **3.1.1.2 Influence de la déformation sévère et du traitement thermique sur l'enthalpie de transformation**

La figure 41 montre l'évolution de l'enthalpie de transformation en fonction de la température du recuit post déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.

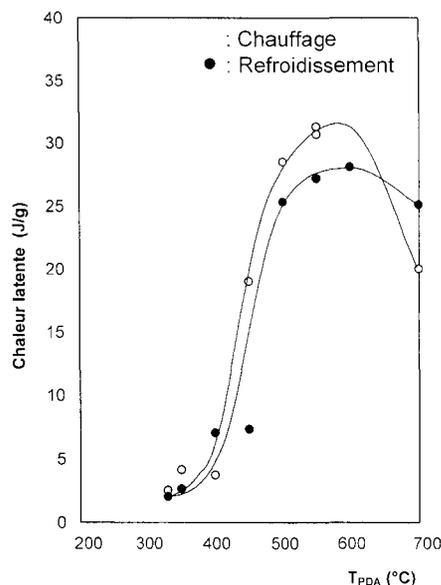


Figure 41 Influence du recuit post déformation sur la chaleur latente de transformation suite au CW :  $e = 1.9$  pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni

La chaleur latente présentée sur la figure 41 est la somme des chaleurs latentes dégagées ou absorbées pendant les transformations martensitiques directes et inverses. En général, la chaleur latente de transformation pendant le chauffage et le refroidissement augmente avec la température de PDA. Dans notre cas, la chaleur latente augmente de façon significative pendant les températures de PDA moyennes (450-550°C), puis demeure plutôt constante pendant les températures de PDA basses (300-400°C) et hautes (600-700°C). Les températures de PDA basses (300-400°C) mènent à la formation des grains fins (10-80 nm). En effet, ces tailles de grains ainsi que les nombreux joints des grains dans la structure nanocristalline bloquent littéralement la transformation martensitique, tel que discuté précédemment. En conséquence, la chaleur latente de transformation est très faible. Lorsque la température de PDA augmente jusqu'à 450°C, les grains grossissent favorisant l'augmentation de la quantité de martensite formée, ce qui est reflété par une hausse de l'enthalpie de transformation [1].

### 3.1.1.3 Influence de la déformation sévère et du traitement thermique sur les TRMT

La figure 42 présente l'évolution des températures de transformation (TRMT) en fonction de la température du recuit post déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni.

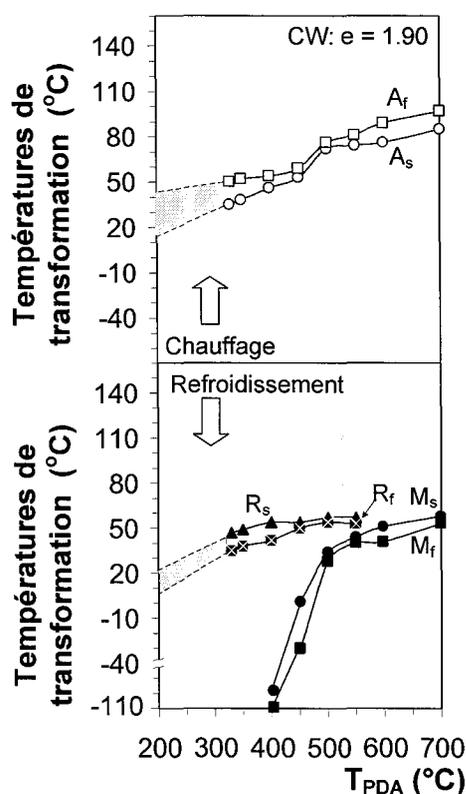


Figure 42 Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite au CW :  $e = 1.90$  pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni

Pendant le chauffage, l'évolution des températures de début et de fin de transformations austénitiques et martensitiques peut être divisée en trois zones en fonction des températures de PDA. Pour les basses températures de PDA ( $T = 300-400^{\circ}\text{C}$ ), les températures  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_s$  et  $R_f$  augmentent faiblement. Pour les températures moyennes de PDA ( $T = 450-550^{\circ}\text{C}$ ), les températures  $A_f$ ,  $A_s$ ,  $M_s$  et  $M_f$  augmentent significativement

dû au grossissement des grains ainsi qu'à l'augmentation de la quantité de martensite formée. Dans la zone de recristallisation (PDA = 600-700°C), les températures  $A_f$ ,  $A_s$ ,  $M_s$  et  $M_f$  augmentent légèrement. Les températures  $R_s$  et  $R_f$  sont plutôt constantes dans les zones de température de PDA basses et moyennes. La phase R disparaît dans la zone de hautes températures de PDA à cause de l'élimination des contraintes internes suite à la recristallisation de l'alliage.

### **3.1.2 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid sur les comportements thermiques**

Dans un premier temps, la figure 43 et la figure 44 présentent les données brutes des essais DSC pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni ayant subi deux séries de traitement thermomécaniques (CW :  $e = 0.3-0.88$ ) [13]. Les courbes correspondantes aux différentes températures de traitement thermique sont accompagnées par les images microstructurales.

#### **1. Travail à froid à l'intensité faible ( $e = 0.3$ )**

##### **Analyse microstructurale**

Le faible taux de déformation de la martensite ( $e = 0.3$  de la réduction logarithmique de l'épaisseur) mène à la déformation des macles de martensite et au développement d'une substructure de dislocations (figure 43a).



Les traitements thermiques post déformations mènent à la transformation martensitique inverse et favorise la relaxation de l'austénite (restauration, polygonisation et recristallisation, voir figure 43b-f).

Le traitement thermique post déformation à  $T = 250^{\circ}\text{C}$  mène à la transformation de la martensite ( $B19' \rightarrow B2$ ) et à la conservation de la substructure de dislocations (diffractogrammes : figure 43b).

Pour sa part, un PDA à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  produit la restauration statique (diminution du taux de dislocations suite à l'annihilation des dislocations de même signe) et un début de la polygonisation (le réarrangement des dislocations produisant la formation des joints de sous grains). Après ce traitement thermique, les polygones ou les sous grains ont des tailles de 40 à 100 nm (figure 43c).

Dans la zone de températures de PDA à  $T = 200$  à  $300^{\circ}\text{C}$ , le début et la fin des pics DSC ne sont pas clairement définis et les amplitudes des pics de transformation sont significativement plus basses que pour les autres températures de traitement thermique dû à la présence d'une haute densité de dislocations [45].

Par la suite, un PDA à  $T = 350^{\circ}\text{C}$  continue le processus de polygonisation résultant en la coalescence et la formation des sous grains (200 – 400 nm : figure 43d). À cette température de traitement thermique, la fraction volumique de la martensite à température ambiante est approximativement de 30% [46].

Finalement, une température de PDA  $T = 450^{\circ}\text{C}$  mène à la recristallisation de l'austénite. Après le refroidissement de l'échantillon, la fraction de la martensite augmente brusquement (figure 43f).

### **Analyse calorimétrique (interprétation)**

Donc, dans la zone de températures de PDA  $T = 350$  à  $550^{\circ}\text{C}$ , les pics de transformation sont davantage développés étant donné la grande fraction de phase transformée et la diminution de taux de dislocations dans la structure. Les transformations sont accompagnées par la phase R. Dans l'alliage équiatomique, l'apparition de la phase R est habituellement liée à la présence d'une haute densité de dislocations [13]. Ce phénomène mène à l'augmentation des champs des contraintes internes jouant le rôle de barrière à la formation de la martensite. Cette barrière favorise énergétiquement la germination de la phase R [16]. La formation de la phase R génère, quant à elle, une distorsion du réseau cristallin diminuant ainsi les champs de contraintes et favorisant ainsi la formation de la martensite [47].

## **2. Travail à froid à l'intensité moyenne ( $e = 0.88$ )**

### **Analyse microstructurale**

La mise en œuvre d'un taux de déformation intermédiaire (0.88 de la réduction logarithmique de l'épaisseur), mène à la formation simultanée de trois structures (figure 44a): (1) substructure de dislocations, (2) structure nanocristalline et (3) structure amorphe.

La réalisation d'un traitement thermique à  $T = 250^{\circ}\text{C}$  mène au début de polygonisation de la structure (figure 44b) causée par une grande quantité d'énergie stockée. Les transformations martensitiques sont bloquées en raison de la présence d'une structure nanocristalline très fine, d'une haute densité de dislocations et d'une structure amorphe.

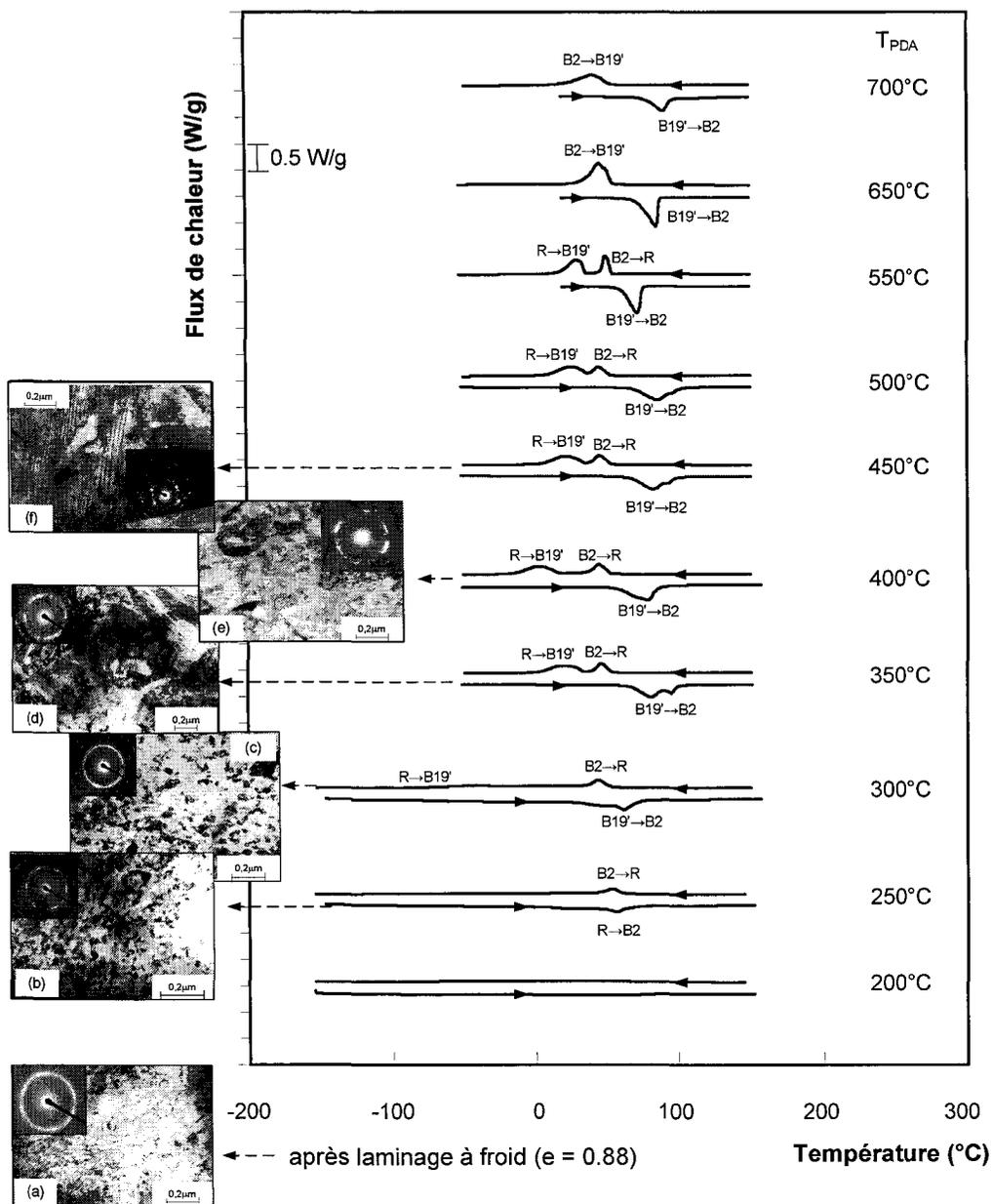


Figure 44 Thermogramme DSC [13] et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après un CW :  $e = 0.88 + \text{PDA}$

Une augmentation de la température de PDA  $T = 350^\circ\text{C}$  résulte en un réarrangement des dislocations de la substructure, en un grossissement des grains de la structure

nanocristalline et en une nanocristallisation de la zone amorphe (figure 44d). Ce phénomène mène l'apparition de la martensite.

Suite au PDA = 450°C, seulement la structure recristallisée est observable (figure 44f).

### **Analyse calorimétrique**

Donc, la présence d'un haut taux de dislocations dans la structure partiellement amorphe et nanostructurée mène à la recristallisation précoce de la structure nanocristalline et influence significativement l'évolution des pics des transformations martensitiques. L'étalement de transformation est plus faible pour le CW :  $e = 1.9$  (figure 39) que pour les CW :  $e = 0.33-0.88$  (figure 43 et figure 44). Cet effet est causé par les états structuraux des alliages. La présence de dislocations rend plus difficile la formation des variantes de martensite qu'avec une nanostructure fine et libre de dislocations.

On peut remarquer sur la figure 44 et la figure 43 que les transformations martensitiques lors du chauffage et du refroidissement se produisent par les séries de plusieurs pics. L'étude de Chang et al. [48] sur ce phénomène a démontré que l'apparition de plusieurs pics peut être liée avec la distribution hétérogène de déformation dans le volume de l'échantillon lors du laminage à froid moyen et faible. Après le laminage à froid, la structure est plus affinée dans les zones proches des surfaces libres du spécimen (dans la région de déformation par le cisaillement simple) qu'au centre (région de cisaillement pur, voir la figure 11).

#### **3.1.2.1 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid ( $e = 0.3-0.88-1.9$ ) sur l'enthalpie de transformation $\Delta H$**

Il est possible d'observer sur la figure 45, que la valeur de la chaleur latente correspondante à la transformation martensitique complète est égale approximativement à 25 J/g pour tous les niveaux de déformations. De plus, la température minimale de traitement thermique correspondant à la transformation martensitique complète se décale

vers des valeurs de PDA plus élevées (passant de 250 à 350 et ensuite à 500°C) avec l'augmentation du niveau de déformation (0.3→ 0.88→ 1.9) (figure 45). En résumé, la transformation martensitique complète peut être limitée par la présence d'une haute densité de dislocations (cas de CW :  $e = 0.3-0.88$ ), par la présence de grains très fins ( $d < 60$  nm) et une grande quantité de joints des grains (cas de CW :  $e = 1.9$ ). La structure nanocristalline s'avère donc plus stable thermiquement face à la relaxation structurale.

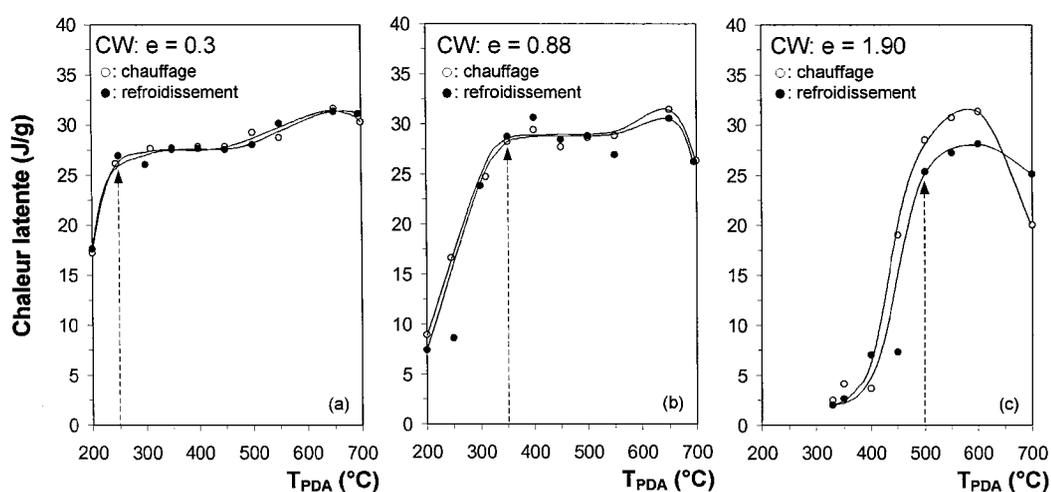


Figure 45 Influence du recuit post déformation sur la chaleur latente de transformation suite aux CW : (a)-(b)  $e = 0.30-0.88$  [13], (c)  $e = 1.9$  pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni

### 3.1.2.2 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid ( $e = 0.3-0.88-1.9$ ) sur les températures de transformations martensitiques

L'évolution des températures de transformation martensitique en fonction du travail à froid et des traitements thermiques post déformation est présentée sur la figure 46. Pour les hautes températures de traitement thermique (PDA = 600-700°C), les transformations martensitiques suivent la séquence B2 ↔ B19' (figure 46a-c). Les températures de PDA moyennes et basses correspondent à la présence de contraintes

internes (dislocations, haute densité des joints des grains) favorisant l'apparition de la phase R.

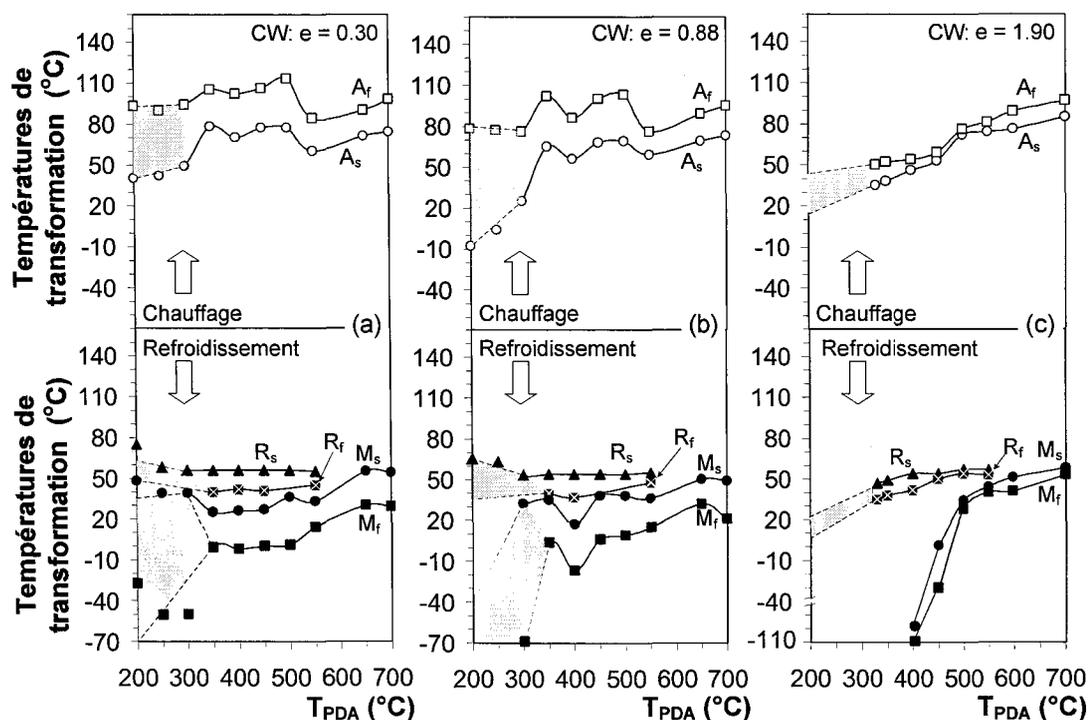


Figure 46 Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite aux CW :  $e = 0.3; 0.88$  [13] et 1.9 pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni

Pendant le refroidissement, l'intervalle des températures de la phase R est constant et identique pour tous les CW suivis des traitements thermiques post déformation moyen et bas PDA = 200-550°C (figure 46a-c). Cependant, les températures des transformations R → B19' sont décalées vers les températures plus basses ou complètement bloquées (cas de CW :  $e = 1.9$  et PDA = 300°C). Plus le taux de travail est élevé et les températures de PDA basses plus cette tendance est importante.

Comparativement au CW  $e = 0.3 \rightarrow 0.88$  (figure 46a-b), on peut voir qu'après un CW :  $e = 1.9$  (figure 46c), les températures des transformations  $A_s$  et  $A_f$  sont décalées vers des températures plus basses avec la diminution de la température de PDA pour les zones des traitements thermiques basses et moyennes. Donc, l'hystérésis thermique  $\Delta T$  augmente et l'étalement diminue avec l'augmentation du taux de travail à froid.

Après la recristallisation, toutes les températures des transformations ont les mêmes valeurs pour tous les CW.

### 3.2 Résultats DSC (Ti-50.7at.%Ni)

#### 3.2.1 Résultats DSC ( $e = 1.55$ )

Cette section présente les résultats DSC obtenus sur l'alliage Ti-50.7at.%Ni traité thermomécaniquement. Les données brutes et les données traitées telles que l'enthalpie de transformation et les températures de transformation sont présentées. Le Tableau VII résume la méthodologie expérimentale des essais DSC pour cet alliage.

Tableau VII

Méthodologie expérimentale des essais DSC pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni

CW	PDA (°C)	Taux de chauffage/refroidissement (°C/min)	Plage de balayage (°C)
1.55	350, 400, 450, 500, 550, 600, 700	10	chauffage : -50 à 150 refroidissement : 150 à -50

##### 3.2.1.1 Données brutes DSC

La figure 47 présente les données brutes de l'essai DSC pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni ayant subi le déformation à froid sévère (CW :  $e = 1.55$ ) et sept niveaux de traitement

thermique post déformation (PDA = 350, ...700°C) qui sont accompagnés par les images microstructurales (MET) correspondantes aux PDA sélectionnés.

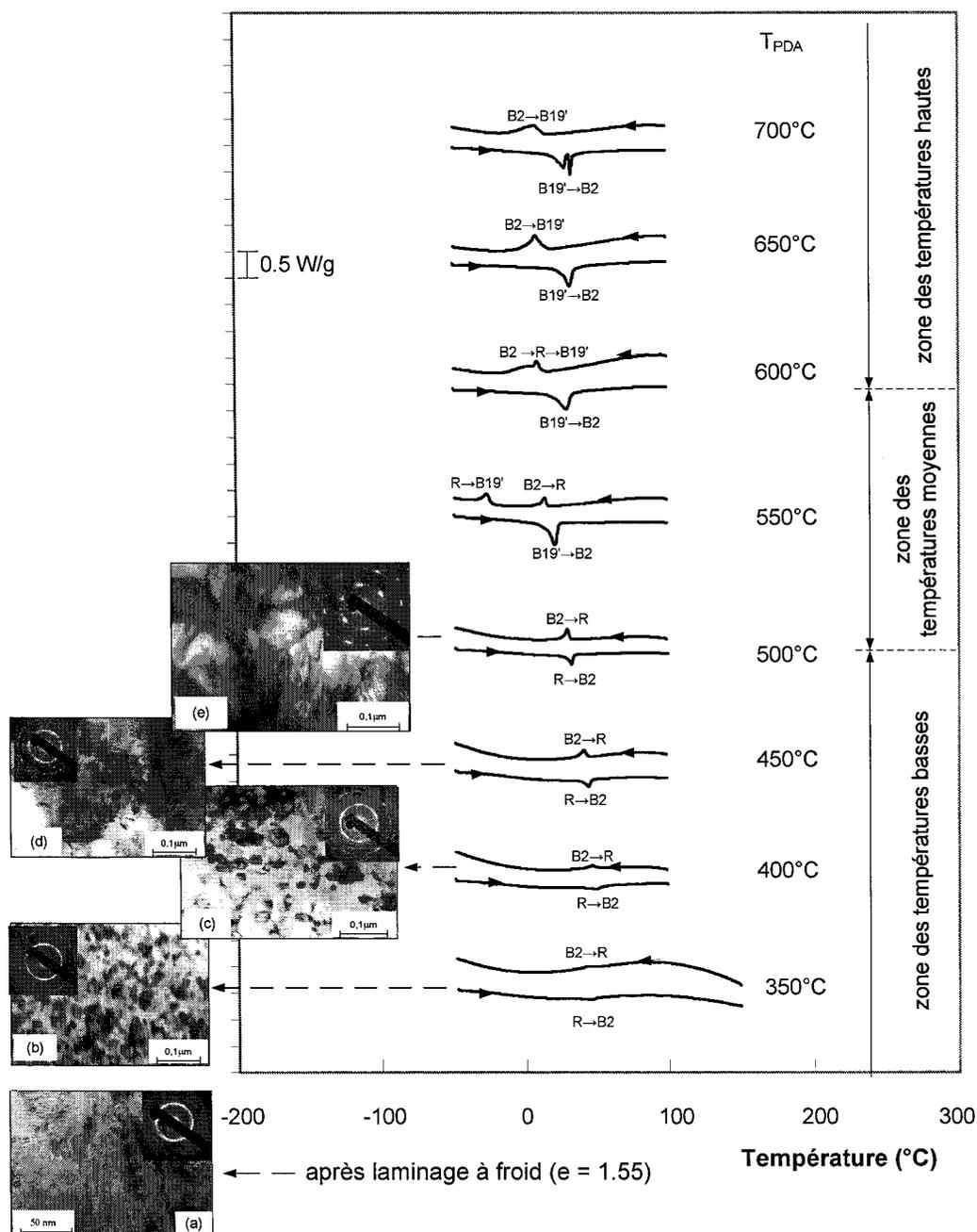


Figure 47 Thermogramme DSC et images MET de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW :  $e = 1.55$  + PDA

### Analyse microstructurale

Les études de microscopie ont montré qu'un taux de déformation sévère (1.55 de la réduction logarithmique de l'épaisseur) engendre la formation d'une structure mixte pour l'alliage riche en nickel : nanocristalline et amorphe (figure 47a).

De la même façon que pour l'alliage équiatomique, la plage de températures de traitement thermique (300-700°C) peut être divisée en trois zones selon l'état structural (zone de températures basses, moyennes et hautes) et les résultats DSC, tel qu'illustré à la figure 47.

Après PDA à  $T = 350^\circ\text{C}$ , une structure spécifique de la distribution des grains bimodale est formée. De ce fait, la taille des grains varie entre 10-25 nm (figure 47b) et est plus petite en comparaison avec ceux obtenus pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni pour des conditions de traitement thermomécanique semblables (figure 39c). Après le PDA =  $400^\circ\text{C}$ , la structure demeure nanométrique et ne diffère pas beaucoup de la structure précédente (figure 47c). De cette façon, la taille des grains augmente légèrement et demeure dans l'intervalle de 20-50 nm. Les données brutes présentées à la figure 47b-c montrent la présence des phases R et B2. Les transformations  $R \rightarrow B19'$  sont bloquées par les joints des nanograins et par la précipitation intense [1;37]. Suite à un PDA à  $T = 450^\circ\text{C}$ , la taille des grains de l'austénite varie entre 30 et 70 nm (figure 47d). À cette température de traitement thermique, la taille de grains est deux fois plus petite comparativement à celle obtenue pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (figure 39e). Pour sa part, un PDA à  $T = 500^\circ\text{C}$  produit le grossissement de grains jusqu'à 70-150 nm et l'apparition de la phase R prémartensitique (figure 47e). La taille des grains est encore inférieure à celle des grains de l'alliage Ti-50.0at.%Ni pour les mêmes conditions de traitement thermomécanique.

Donc, la zone des températures basses (300-500°C) représente le début de la nanocristallisation et le faible grossissement des nanograins. Dans cette plage, les tailles des grains restent dans la zone nanométrique ( $d < 100 \text{ nm}$ ).

La zone des températures moyennes est constituée d'une seule température (550°C) et est considérée comme la zone de grossissement des grains. Dans cette zone, les tailles des grains restent dans la zone submicrométrique ( $d < 1 \mu\text{m}$ ).

Finalement, la zone de températures hautes (600-700°C) correspond au début de la recristallisation ainsi qu'à la formation d'une structure recristallisée. Le retardement des phénomènes de relaxation de la structure grâce à la précipitation influence l'évolution des températures des transformations martensitiques.

### **Analyse calorimétrique (interprétation)**

Dans la zone de températures de PDA à  $T = 350$  à  $500^\circ\text{C}$ , les amplitudes des pics de transformation sont significativement plus basses que pour les autres températures de traitement thermique.

Dans la zone de températures de PDA à  $T = 550^\circ\text{C}$ , la transformation  $R \rightarrow B19'$  apparaît. Les amplitudes des pics de transformations sont davantage développées dû à une plus grande fraction de la phase transformée et à une importante énergie élastique stockée lors du laminage à froid. Les transformations sont toujours accompagnées d'une phase R qui reste stable à la même température lors du chauffage et du refroidissement.

Dans la zone de températures de PDA à  $T = 600$  à  $700^\circ\text{C}$ , la transformation est à un seul stade ( $B2 \leftrightarrow B19'$ ). Dans ce cas, nous pouvons dire que pour cette plage de températures de traitement thermique, l'austénite est complètement recristallisée et le niveau des contraintes internes est très faible.

Pour l'alliage riche en nickel, la croissance des grains et le mouvement des dislocations sont bloqués en raison de la précipitation des particules de la phase  $Ti_3Ni_4$  dans les joints de grains et les sous grains [1]. De façon générale, la précipitation intense des particules  $Ti_3Ni_4$  se produit dans l'intervalle de températures de traitement thermique 350-500°C [1]. Dans le cas d'alliages déformés plastiquement, la précipitation intense débute aux températures plus basses [1]. Pendant les traitements thermiques post déformation, les phénomènes de relaxation dans l'alliage Ti-50.7at.% Ni sont régis par les mêmes lois que pour l'alliage Ti-50.0at.% Ni. Toutefois, dans le cas de l'alliage Ti-50.7at.% Ni, la relaxation et le grossissement des grains sont retardés de 200°C environ par rapport à l'alliage Ti-50.0at.% Ni.

### **3.2.1.2 Influence de la déformation sévère et du traitement thermique sur l'enthalpie de transformation**

La figure 48 présente l'évolution de l'enthalpie de transformation en fonction de la température de traitement thermique post déformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni.

Pendant le chauffage et le refroidissement, la chaleur latente de transformation augmente avec l'augmentation de la température de PDA. En général, comme dans le cas de l'alliage de Ti-50.0at.%Ni (CW :  $e = 1.9$ ), la chaleur latente augmente de façon significative pour les moyennes températures de PDA (550°C) puis demeure plutôt constante pendant les températures de PDA basses (350-500°C) et hautes (600-700°C). L'augmentation de l'enthalpie de transformation à la température de PDA = 550°C peut être expliquée par le grossissement des grains, la croissance ou la dissolution partielle (dans la solution solide) des précipités de la phase  $Ti_3Ni_4$ , par la diminution des contraintes internes et par l'augmentation de la quantité de martensite formée.

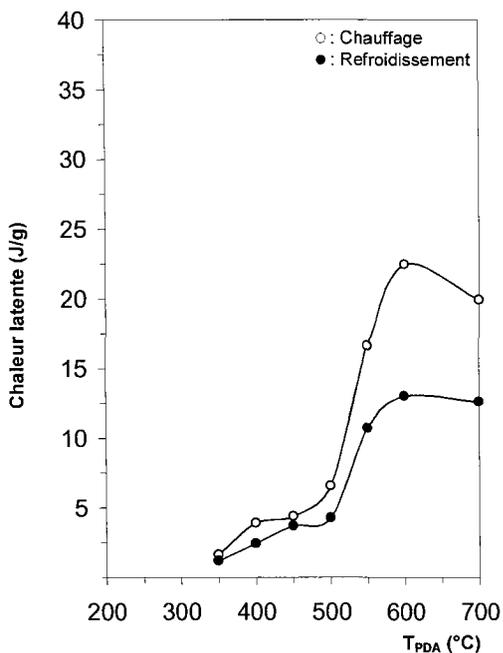


Figure 48 Influence du traitement post déformation sur la chaleur latente de transformation suite au CW :  $\epsilon = 1.55$  pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni

### 3.2.1.3 Influence de la déformation sévère et du traitement thermique sur les TRMT

La figure 49 présente l'évolution des températures de transformation en fonction de la température du traitement thermique post déformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni.

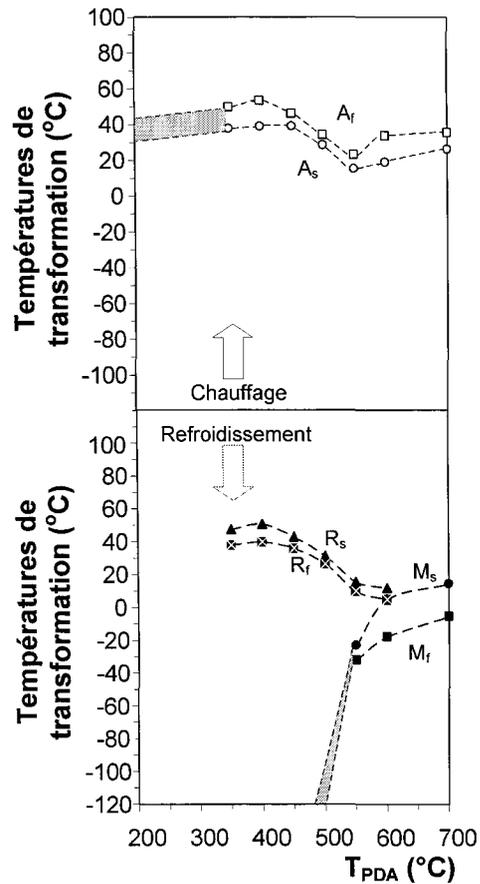


Figure 49 Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA suite au CW :  $e = 1.55$  pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni

Pendant le chauffage et refroidissement, on observe 3 zones différentes (figure 49) :

- PDA  $T = 350-400^{\circ}\text{C}$  : les températures des transformations  $A_s$  et  $A_f$  ont les mêmes valeurs que pour de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après CW :  $e = 1.9$  et le PDA =  $300-400^{\circ}\text{C}$  (figure 42). Les études de microscopie ont démontré que la déformation intense de l'alliage Ti-50.0at.%Ni suivi d'un PDA à  $T = 400^{\circ}\text{C}$  et la déformation intense de l'alliage Ti-50.7at.%Ni et un PDA à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  mènent à la formation des tailles des grains de 50 à 100 nm [46]. Quand la majorité des grains dépassent

le niveau nanométrique (PDA = 450-500°C), les températures  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_f$ ,  $R_s$  diminuent grâce à la précipitation intense de la deuxième phase  $Ti_3Ni_4$  (figure 49).

- PDA  $T = 450-550^\circ C$  : l'évolution des températures de transformation en fonction de la température de traitement thermique met en évidence une diminution des températures  $A_f$ ,  $R_s$ ,  $A_s$  et  $R_f$  avec la température de traitement thermique jusqu'à  $550^\circ C$  et l'apparition de la transformation martensitique  $R \rightarrow B19'$  (PDA =  $550^\circ C$ ). Il est à noter que la transformation  $R \rightarrow B19'$  apparaît probablement à des températures plus basses ( $T < -50^\circ C$ ) après le PDA = 450-500°C car ces températures de traitement thermique correspondent au moment où la majorité des grains grossissent jusqu'à la taille de 70-100 nm.
- les PDA à  $T = 600-700^\circ C$  mènent à une augmentation de  $A_f$ ,  $A_s$ ,  $M_s$ ,  $M_f$  et une disparition de la phase R (PDA =  $700^\circ C$ ). Dans cet intervalle de températures, les précipités continuent à croître et se dissolvent dans la matrice influençant faiblement les températures de transformation. La croissance de précipités diminue leur capacité de bloquer les joints des grains et donc le mouvement de l'interface.

### 3.2.2 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportements thermiques

La figure 50 et la figure 51 présentent les données brutes des essais DSC pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni ayant subi deux séries de traitements thermomécaniques (CW :  $\epsilon = 0.3-0.77$ ). Les courbes correspondantes aux différentes températures de traitement thermique sont accompagnées par les images microstructurales.

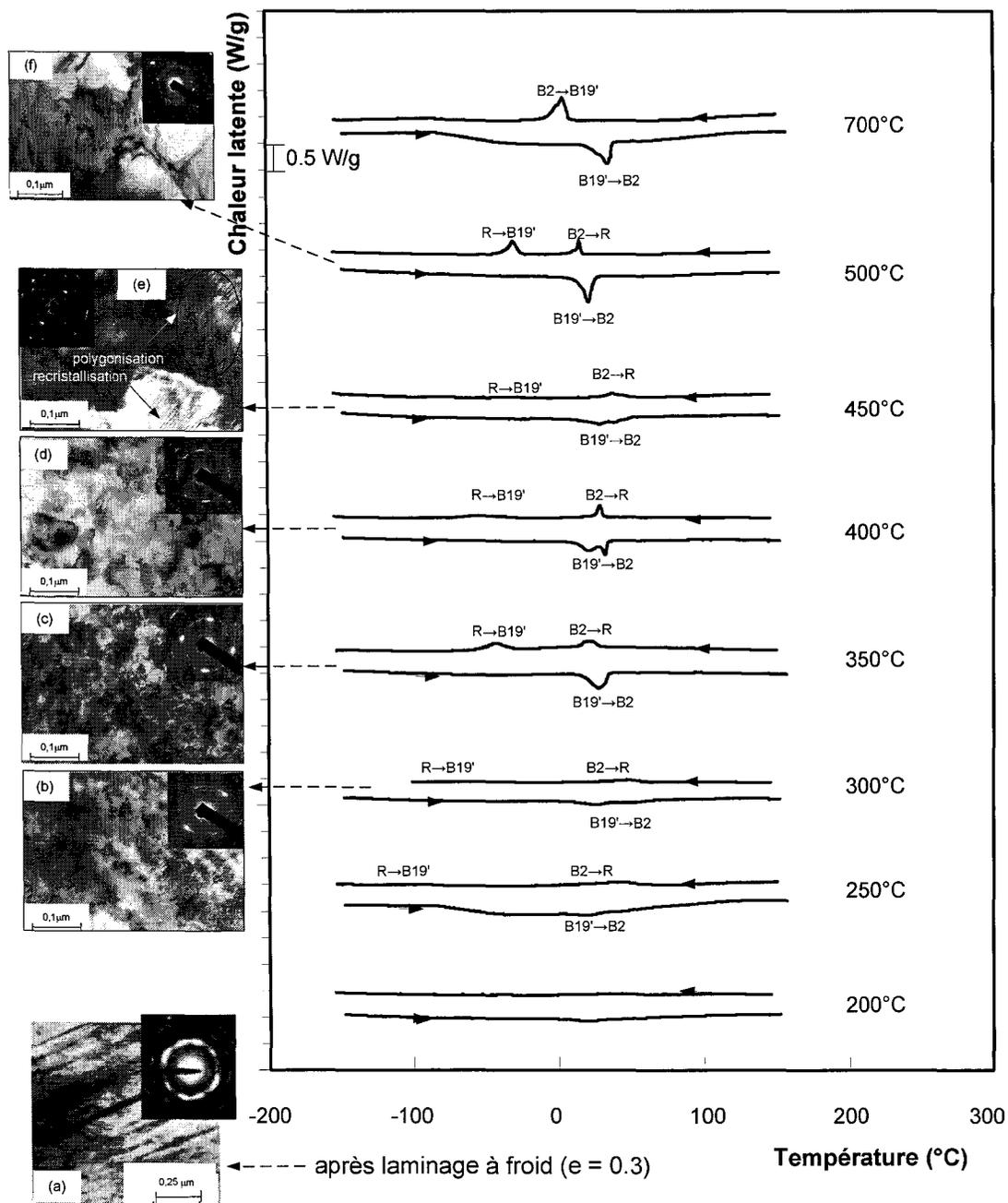


Figure 50 Thermogramme DSC [13] et microscopie électronique à transmission de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW :  $e = 0.3 + PDA$

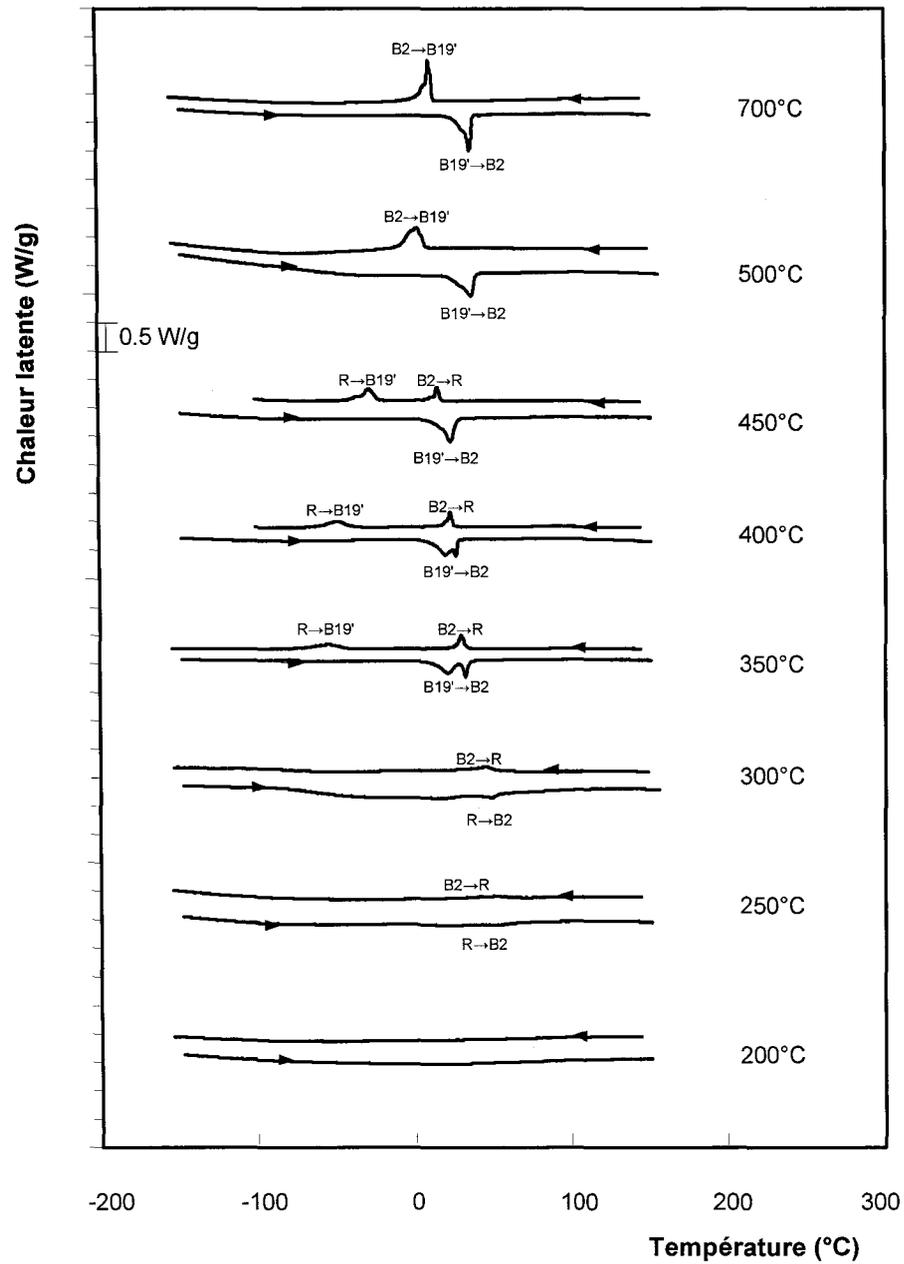


Figure 51 Thermogramme DSC de l'alliage Ti-50.7at.%Ni après un CW :  $e = 0.77 +$  PDA [13]

### **Travail à froid à l'intensité faible ( $\epsilon = 0.3$ )**

#### **Analyse microstructurale**

Le faible taux de déformation à froid de la martensite (0.3 de la réduction logarithmique de l'épaisseur) mène à la formation de substructures de dislocations (figure 50a).

Le traitement thermique post déformation à  $T = 300^\circ\text{C}$  mène à la restauration statique et à la conservation d'une haute densité de dislocations (figure 50b). La présence de la phase R et de la martensite est négligeable.

Par la suite, un PDA à  $T = 350^\circ\text{C}$  continue le processus de restauration et mène au début de polygonisation (figure 50c). Après ce traitement thermique, les sous grains ont des tailles de 20 à 50 nm.

Une augmentation de la température de traitement thermique (PDA à  $T = 400^\circ\text{C}$ ) résulte en une diminution de la densité de dislocations et une polygonisation prononcée (figure 50d). Après ce traitement thermique, les polygones ont la taille de 100 à 200 nm. Il est à remarquer que pour le cas de l'alliage Ti-50.0at.%Ni, après un faible taux de déformation, le procédé de polygonisation commence lors du traitement thermique à une température plus basse (PDA à  $T = 300^\circ\text{C}$ ). Ce retardement de la polygonisation et le prolongement de la période de restauration statique sont causés par la précipitation des particules de la phase  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ .

Pour sa part, un PDA =  $450^\circ\text{C}$  est la température de la fin de polygonisation. La taille des sous grains continue à croître, mais il n'y a pas de signe de début de la recristallisation. Les polygones ont une taille de 200 à 250 nm (figure 50e). Notons que pour le cas de l'alliage Ti-50.0at.%Ni, suite à un faible taux de déformation, le PDA =  $450^\circ\text{C}$  mène à la recristallisation prononcée.

Finalement, une température de PDA = 500°C mène au début de la recristallisation (figure 50f).

Comme dans le cas de la déformation  $e = 1.55$  de l'alliage Ti-50.7at.%Ni, les processus de relaxation et de grossissement des grains après  $e = 0.3$  sont retardés par rapport à l'alliage Ti-50.0at.%Ni. En effet, le décalage des températures de traitements thermiques pour obtenir le même état structural entre les deux alliages à l'étude équivaut à 100 - 150°C.

Les pics de transformation martensitiques sont semblables pour tous les CW: plus élargis et moins prononcés aux basses températures de traitement thermique (figure 47, figure 50, figure 51)

Cet effet est causé par les états structuraux des alliages. La présence de fins précipités rend plus difficile les mouvements des interfaces entre les phases comparativement à une nanostructure libre de dislocations et de précipités (figure 39).

### **3.2.2.1 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid ( $e = 0.3-0.77-1.55$ ) sur l'enthalpie de transformation $\Delta H$**

L'augmentation du taux de travail à froid ( $e = 0.3 \rightarrow 0.77 \rightarrow 1.55$ ) décale vers de plus hautes températures le PDA pour lequel la transformation martensitique est complète (figure 52). En effet, ces températures augmentent de 500 à 600°C en fonction du taux de déformation à froid. Par contre, la valeur de la chaleur latente correspondant à la transformation martensitique complète est semblable pour tous les niveaux de déformations (23 J/g). Donc, la structure nanocristalline (sans présence de dislocations) résiste plus longtemps au développement de la martensite dû à son état structural et à la présence de fins précipités.

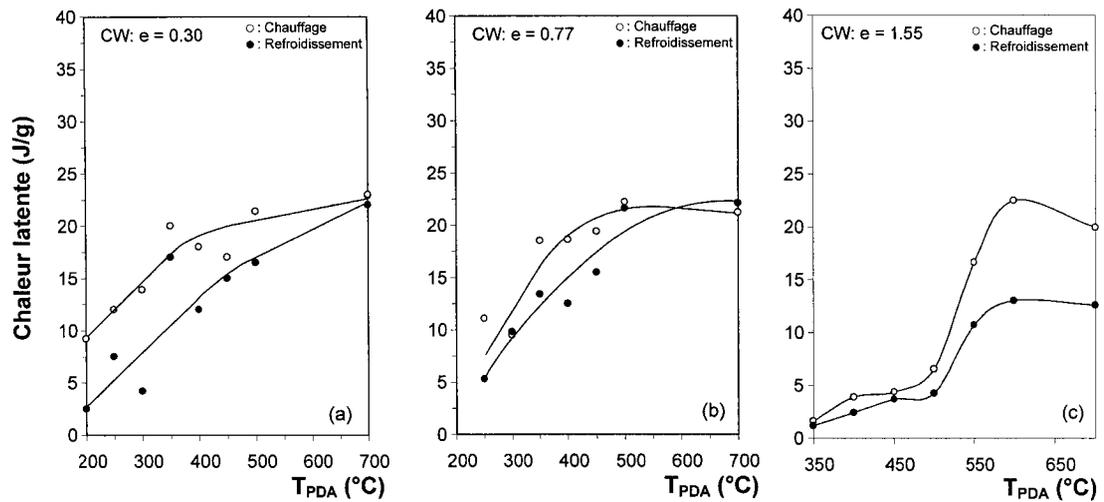


Figure 52 Influence du traitement thermique post déformation sur la chaleur latente de transformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni ; (a)-(b) CW : e = 0.30-0.77 [13], (c) CW : e = 1.55

### 3.2.2.2 Analyse de l'influence du niveau de travail à froid (e = 0.3-0.77-1.55) sur les températures de transformations martensitiques

Pendant le refroidissement, les températures  $R_s$  et  $R_f$  varient sensiblement de la même façon (pour tous les CW) que les températures  $A_f$  et  $A_s$  (figure 53).

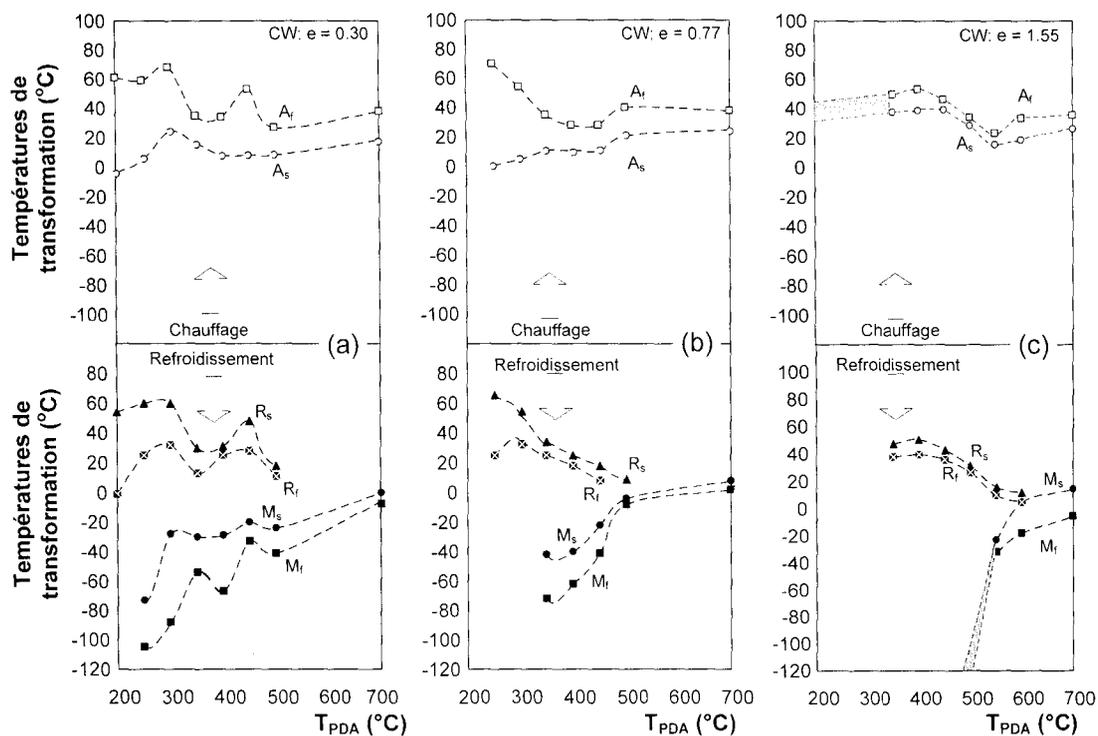


Figure 53 Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; (a)-(b) CW :  $e = 0.30-0.77$  [13] et (c) CW :  $e = 1.55$

Pendant le refroidissement, l'intervalle des températures de la phase R est constant et identique pour toutes les conditions de traitements thermomécaniques. Cependant, les températures des transformations  $R \rightarrow B19'$  sont décalées vers les températures plus basses ou complètement bloquées (cas de CW  $e = 1.55 + PDA = 350-400^\circ\text{C}$ ). L'hystérésis thermique  $\Delta T$  s'élargit tandis que l'étalement diminue avec l'augmentation du taux de travail à froid.

### 3.3 Évaluation du taux d'amorphisation par DSC

Afin de déterminer les températures et les enthalpies de cristallisation des alliages partiellement amorphes, les essais DSC (taux de balayage 40 °C/min) ont été effectués sur les deux alliages étudiés après CW : Ti-50.0at.%Ni ( $e = 0,3; 0,88; 1,9$ ) et Ti-50.7at.%Ni ( $e = 0,3; 0,77; 1,55$ ) (figure 54).

Suite aux déformations à froid sévères ( $e = 1,55$  et  $1,9$ ), la structure est initialement mixte : amorphe et nanostructurée. Après la déformation à froid moyenne ( $e = 0,77-0,88$ ), la structure est initialement amorphe, nanostructurée et avec la présence d'une substructure de dislocations. Suite aux déformations à froid faibles ( $e = 0,30$ ), la substructure de dislocations est uniquement présente.

Les mesures DSC ont démontré que selon le type d'alliage et les conditions du CW, la température de début de nanocristallisation varie de  $T_x = 300$  à  $330^\circ\text{C}$  et de fin de nanocristallisation varie de  $T_p = 355$  à  $370^\circ\text{C}$ , ainsi que la chaleur latente de cristallisation est de  $\Delta H = 420$  à  $2000$  J/mol (les zones hachurées) (figure 54).

Pour les alliages possédant initialement une substructure de dislocations, seulement le pic endothermique correspondant à la transformation  $B2 \rightarrow B19'$  (ou  $B2 \rightarrow R$ ) est observé (figure 54).

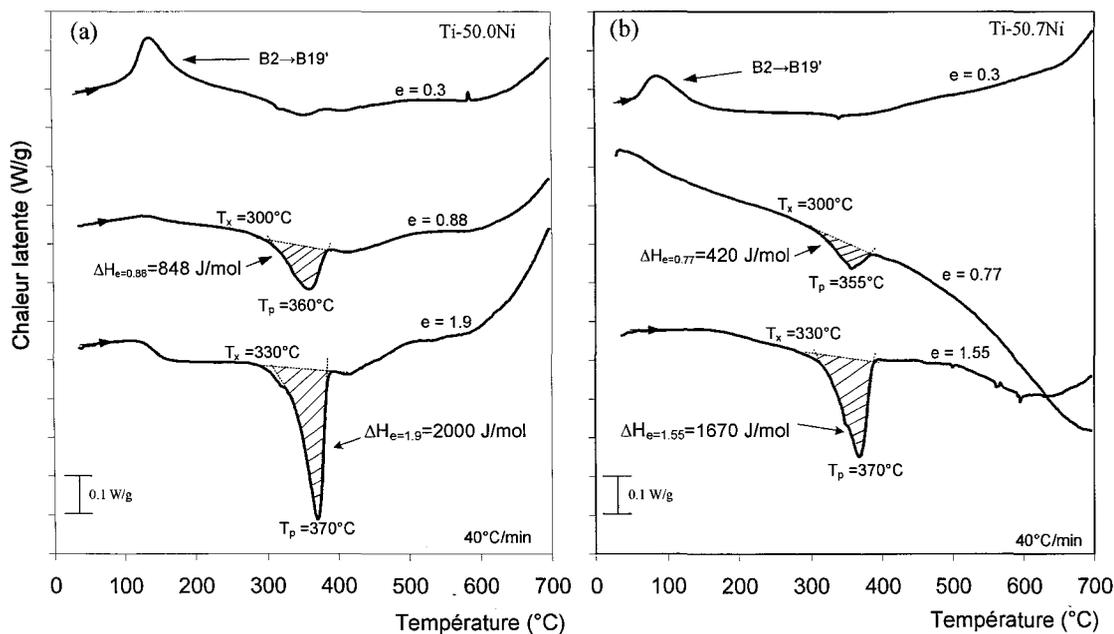


Figure 54 Thermogrammes DSC des alliages : (a) Ti-50.0at.%Ni, CW :  $e = 0.3-1.9$  et (b) Ti-50.7at.%Ni, CW :  $e = 0.3-1.55$

L'énergie de cristallisation ( $\Delta H$ ) ainsi que la température du début de nanocristallisation  $T_x$  augmentent avec l'augmentation du taux de déformation à froid (figure 55). L'évolution de la température du début de nanocristallisation des alliages partiellement amorphes peut être expliquée par la présence simultanée dans le matériau de cristaux nanostructurés [37]. Les nanocristaux qui sont présents dans une structure amorphe agissent en tant que les germes de la cristallisation précoce lors du chauffage. Par cet effet, une augmentation de la présence d'une fraction nanocristalline dans la structure partiellement amorphe ainsi qu'une augmentation de la taille de nanocristaux mène à l'accélération de la cristallisation et à la diminution de la chaleur latente de la cristallisation [37]. Donc, la température de début de nanocristallisation  $T_x$  et l'énergie de cristallisation ( $\Delta H$ ) augmentent suite à la diminution de la fraction de nanocristaux et à l'augmentation de la fraction amorphe. Alors, suite à l'analyse de données de la figure 55, on peut conclure que l'alliage Ti-50.0at.%Ni ( $e = 1.9$ ) est plus amorphisé que

l'alliage Ti-50.0at.%Ni ( $e = 0.88$ ) (figure 55) ainsi que l'alliage équiatomique est plus susceptible à l'amorphisation que l'alliage riche en nickel à la température de déformation ambiante.

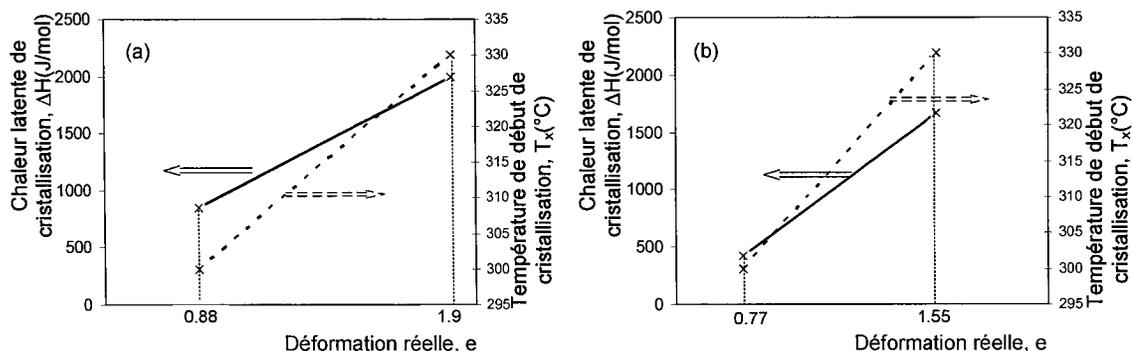


Figure 55 Influence du taux de travail à froid sur l'évolution de l'énergie et de la température de début de cristallisation : (a) alliage Ti-50.0at.%Ni et (b) alliage Ti-50.7at.%Ni)

Il est possible de calculer le volume de la fraction amorphe dans les alliages déformés à un haut taux de déformation à froid en utilisant les données sur l'énergie de cristallisation obtenues par Buschow [49]. D'après Buschow, l'énergie de cristallisation d'un alliage Ti-Ni complètement amorphe évolue en fonction de la composition chimique d'alliage. Donc, pour l'alliage équiatomique, l'énergie de cristallisation correspond à 5 kJ/mol et pour l'alliage riche en nickel,  $\Delta H$  est égal à 5.76 kJ/mol (figure 56) [49].

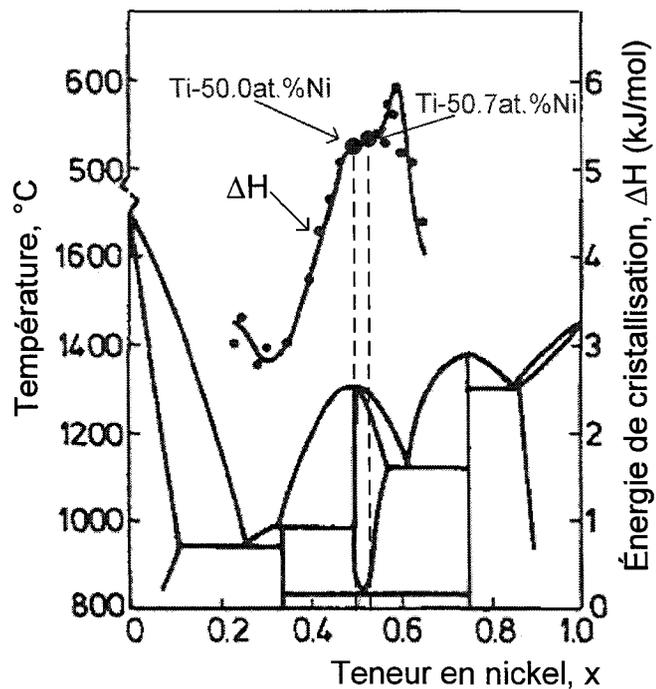


Figure 56 Évolution de l'énergie de cristallisation d'alliage Ti-Ni en fonction de la composition chimique d'alliage (vitesse de balayage 50°C/min) [49]

Notons que la vitesse de balayage lors d'une mesure calorimétrique a un effet non négligeable sur les valeurs de  $\Delta H$  et  $T_x$ . On observe sur la figure 57 que la chaleur latente de cristallisation augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

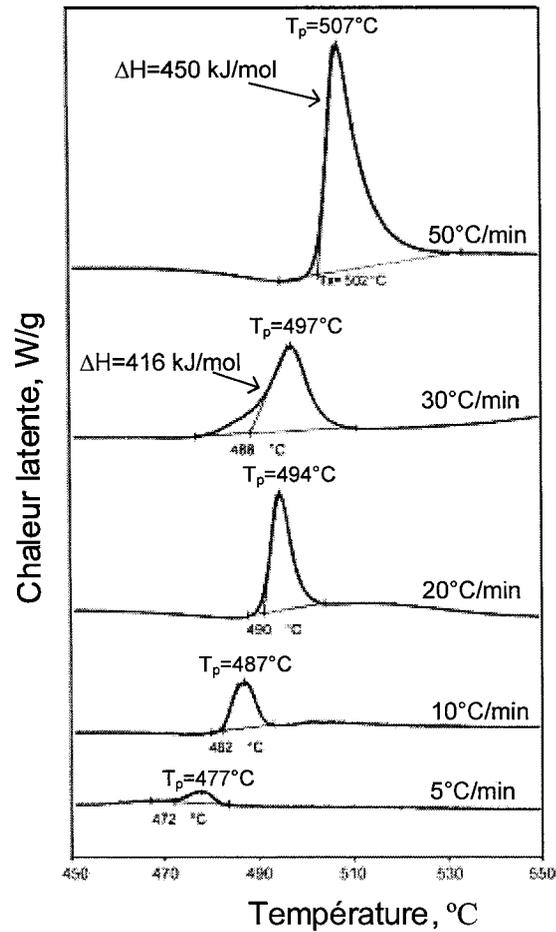


Figure 57 Représentation de l'influence du taux de chauffage pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni amorphe [27]

Donc, pour comparer les taux d'amorphisation des alliages Ti-Ni à l'étude (vitesse de balayage 40°C/min) avec ceux obtenus sur des échantillons similaires par Buschow (vitesse de balayage 50°C/min), il faut trouver le coefficient d'interpolation linéaire ( $k$ ) entre la valeur d'énergie de cristallisation à 40°C/min et à 50°C/min. Donc, l'énergie de cristallisation pour une vitesse de 40°C/min peut être approximée à partir des données de la figure 57 :

$$\frac{450 - 416}{450 - x} = \frac{50 - 30}{50 - 40}, \text{ donc } \Delta H_{40^\circ\text{C}/\text{min}} = 432 \text{ kJ/mol}$$

$$k = \frac{450}{432} = 1.04$$

Donc les valeurs obtenues par Buschow à la vitesse de balayage  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  deviennent :

- pour l'alliage Ti-50.0Ni  $\rightarrow 5(\text{kJ/mol})/1.04 = 4.8 \text{ kJ/mol}$ ;
- pour l'alliage Ti-50.7Ni  $\rightarrow 5.76(\text{kJ/mol})/1.04 = 5.53 \text{ kJ/mol}$ ;

Les résultats de calcul du taux de fraction amorphe dans les deux alliages étudiés sont présentés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII

Volume de la fraction amorphe en fonction (en %) de l'alliage Ti-Ni en fonction du taux de déformation à froid et de type d'alliage

Type de l'alliage	Taux de travail à froid, e			
	1.9	1.55	0.88	0.77
Ti-50.0at.%Ni	$\frac{2(\text{kJ/mol})}{4.8(\text{kJ/mol})} = 41.66\%$	-	$\frac{0.848}{4.8} = 17.7\%$	
Ti-50.7at.%Ni	-	$\frac{1.67}{5.53} = 30.2\%$	-	$\frac{0.42}{5.53} = 7.6\%$

Ces résultats sont en étroite corrélation avec les résultats de microscopie électronique à transmission. Il semble peu probable qu'une fraction de 13% de la structure amorphe [5]

(voir section 1.6.3.2) puisse affecter les comportement des Ti-Ni tel que documenté par la présente étude.

## CHAPITRE 4

### ESSAIS DE TRACTION ISOTHERMES

#### 4.1 Données brutes des essais de traction (Ti-50.0at.%Ni)

Cette section présente les données brutes de traction pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni. La méthodologie expérimentale de ces essais se trouve à la section 2.3.2. Ces essais ont été réalisés sur l'alliage Ti-Ni équiatomique suite à un CW :  $e = 1.9$  (figure 58) afin de les comparer avec les résultats obtenus antérieurement après les CW à faible et moyenne intensité à  $e = 0.3-0.88$  (figure 59 et figure 60) [13].

La figure 58 permet de visualiser l'allure générale des courbes de traction isothermes suite au CW :  $e = 1.9$  et aux différents traitements thermiques pour les températures de déformation variables (de  $-18$  à  $150^{\circ}\text{C}$ ). Les courbes en traits pleins montrent les essais pour une déformation jusqu'à 4%, tandis que les traits pointillés représentent les essais jusqu'à la rupture.

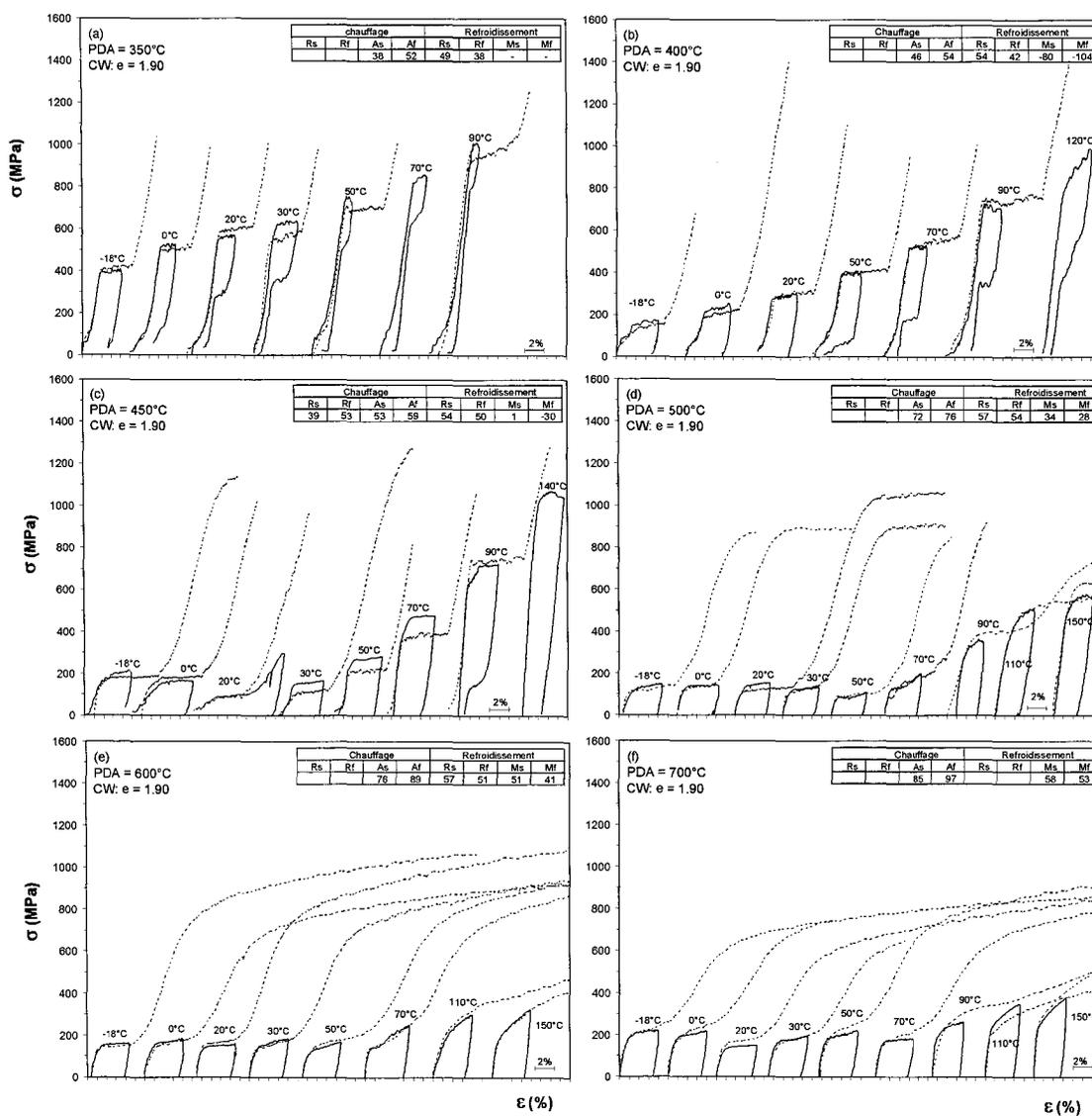


Figure 58 Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni : e = 1.9 + PDA à T = 350-700°C (a-f)

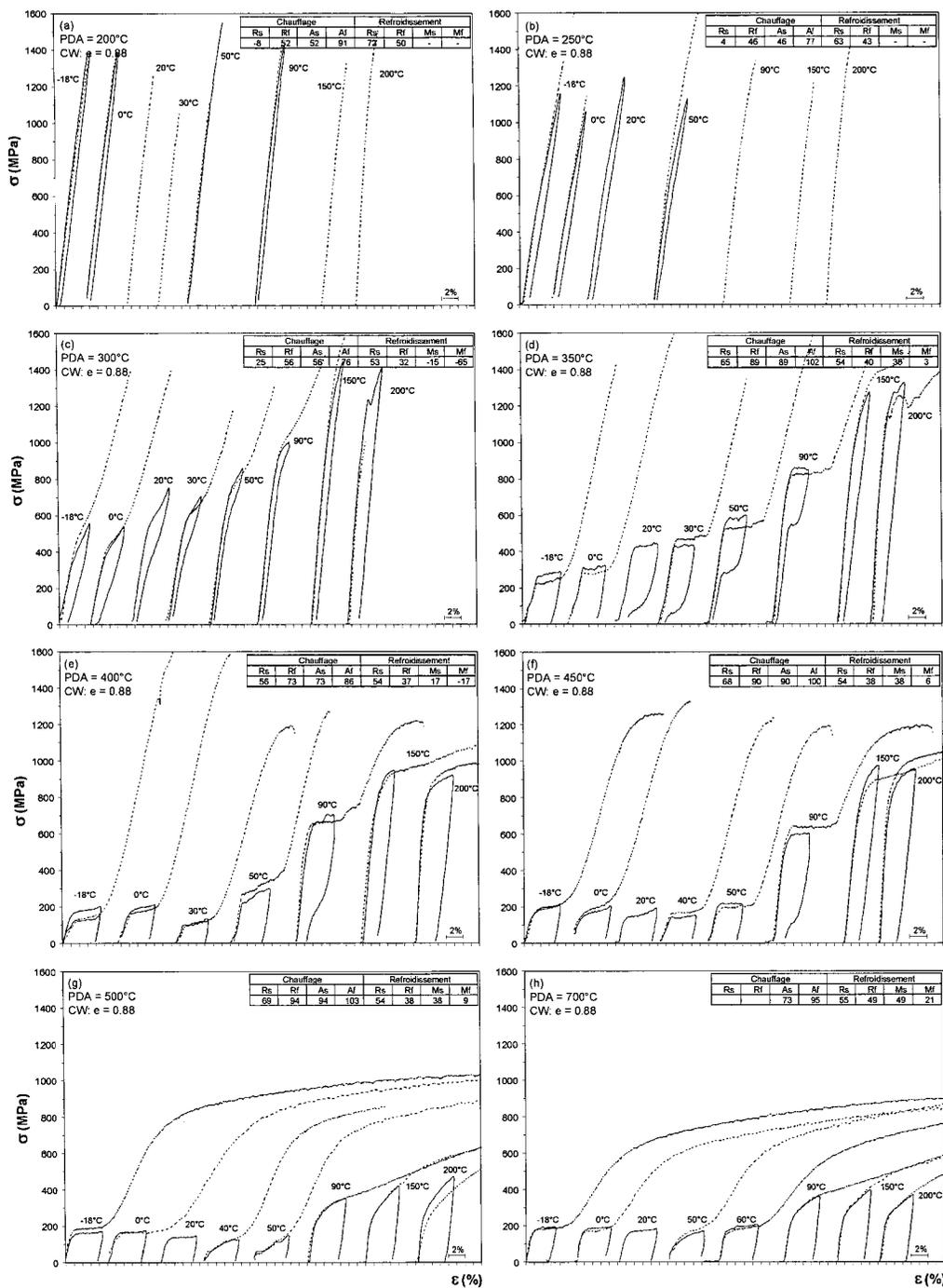


Figure 59 Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni :  $e = 0.88 + PDA$  à  $T = 200-700^\circ\text{C}$  (a-h) [13]

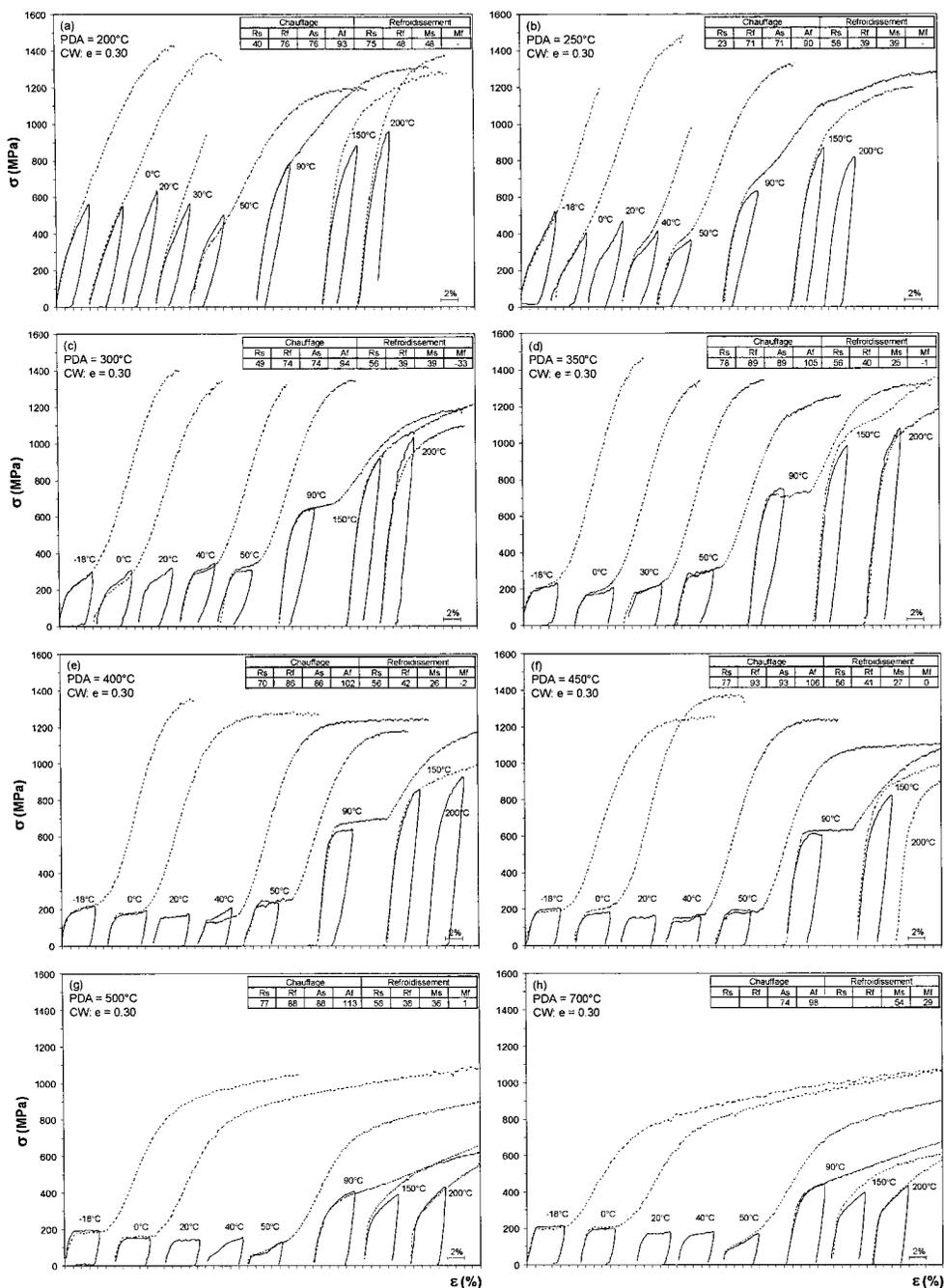


Figure 60 Essais de traction sur les alliages Ti-50.0at.%Ni :  $e = 0.30$  + PDA à  $T = 200-700^\circ\text{C}$  (a-h) [13]

L'étude précédente [13] a montré que le CW + PDA conventionnel ( $e = 0.3$ ) de l'alliage Ti-50.0at.%Ni ne permet pas d'obtenir l'effet superélastique peu importe la température

de déformation (figure 60). Ce comportement est causé par une limite d'écoulement et l'hystérésis thermique  $\Delta T$  faibles.

L'effet d'avoir la structure nanocristalline change considérablement le comportement de l'alliage Ti-50.0at.%Ni. Tel qu'on peut voir sur la figure 58, le CW sévère en combinaison avec les basses températures de PDA (300 à 400°C) fait apparaître l'effet superélastique dans l'alliage qui habituellement ne le manifeste pas.

En effet, l'équation de Hall-Petch décrit la relation qui existe entre la limite élastique ( $\sigma_y$ ) et la dimension des grains (d) :

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (4.1)$$

Avec  $\sigma_0$  étant un facteur de friction interne et k, un facteur représentant la résistance des joints de grains au glissement, la limite d'écoulement augmente lorsque les dimensions des grains diminuent.

#### **4.1.1 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportements mécaniques**

Le fait de superposer les deux courbes (essais pour une déformation de 4% et essais à la rupture) telles que présentées sur la figure 58, la figure 59 et la figure 60 permet de valider la répétitivité des essais ainsi que d'obtenir les caractéristiques suivantes (figure 61) :

1. la contrainte critique de la réorientation de la martensite ou de la transformation de phase  $\sigma_{cr}$  en fonction de la température de déformation;
2. la température correspondante à la contrainte minimale de déformation  $M_s$ ;
3. la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation;
4. la température à laquelle la transformation martensitique directe n'a plus lieu sous contrainte ( $M_s^\sigma$ );

5. plage de contrainte d'utilisation de l'alliage ( $\Delta\sigma = \sigma(M_s^\sigma) - \sigma(M_s)$ );
6. la plage de température d'utilisation de l'alliage ( $\Delta T = M_s^\sigma - M_s$ ).

La connaissance de l'évolution de ces paramètres est importante pour toute application pratique de ce matériau ainsi que pour la planification des essais de mesure des propriétés fonctionnelles : contrainte générée ( $\sigma_{rec}$ ) et déformation récupérable ( $\epsilon_{rec}$ ) (voir chapitre 5).

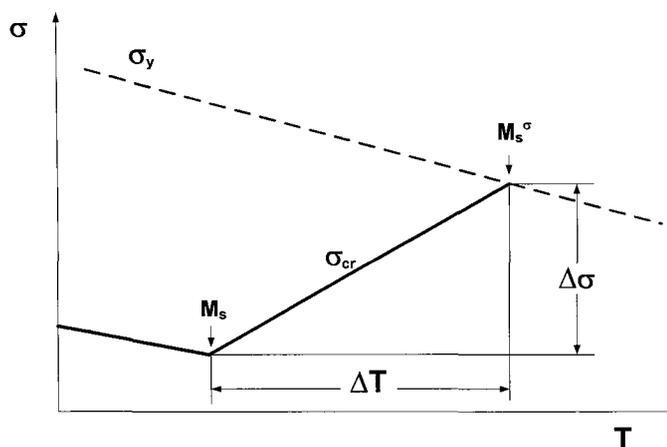


Figure 61 Schéma des paramètres fonctionnels d'un alliage à mémoire de forme dans l'espace  $[\sigma-T]$

Les résultats de cette section sont présentés en fonction de la température de déformation ( $T_d$ ). Dans un premier temps, il est possible de tracer l'évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) ainsi que de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation (figure 62). De cette façon, il est possible de valider l'évolution de ces paramètres (obtention d'une courbe en « S » [1]) et d'estimer la position de la température  $M_s^\sigma$ . En effet, cette température est obtenue lorsque la contrainte critique est égale à la limite d'écoulement. Cette température peut seulement être obtenue par un essai mécanique puisque cette dernière ne fait pas intervenir de changement de phase.

Les résultats de la microscopie à transmission montrent qu'il est possible de regrouper l'évolution de  $\sigma_{cr}$  et de  $\sigma_y$  selon les états structuraux de l'alliage. Les résultats sont donc présentés sur la figure 62 en fonction de leurs états structuraux : restauration statique, structure polygonisée et recristallisée (pour les CW à  $e = 0.3-0.88$ ) ainsi que nanocrystallisation, grossissement des grains et recristallisation (pour un CW à  $e = 1.9$ )

Pour les CW :  $e = 0.3$  les PDA à  $T = 200-300^\circ\text{C}$  mènent à la formation d'une structure restaurée et au début de la polygonisation (figure 62a). Les PDA à  $T = 350-450^\circ\text{C}$  mènent à la polygonisation complète et au début de la recristallisation de la structure (figure 62b). Les PDA à  $T = 500-700^\circ\text{C}$  conduisent à la recristallisation complète (figure 62c).

Dans le même ordre d'idée, le CW :  $e = 0.88$  favorise la formation d'une structure restaurée et le début de la polygonisation après les PDA =  $300-350^\circ\text{C}$  (figure 62d). Pour leur part, les PDA =  $400-450^\circ\text{C}$  forment une structure complètement polygonisée (figure 62e) et les PDA =  $500-700^\circ\text{C}$ , une structure complètement recristallisée (figure 62f).

Suite à un CW :  $e = 1.9$ , les températures de PDA =  $350-400^\circ\text{C}$  mènent à la nanocrystallisation et au faible grossissement des grains résultant en la formation d'une structure exempte de dislocations (figure 62g). Les grains dans cet intervalle de températures de PDA conservent une taille nanométrique ( $< 100\text{ nm}$ ). Les PDA suivants ( $450-500^\circ\text{C}$ ) favorisent le grossissement des nanograins jusqu'à l'intervalle submicrométrique ( $< 1\ \mu\text{m}$ ) (figure 62h) et le PDA à  $T = 700^\circ\text{C}$  provoque la recristallisation complète (figure 62i).

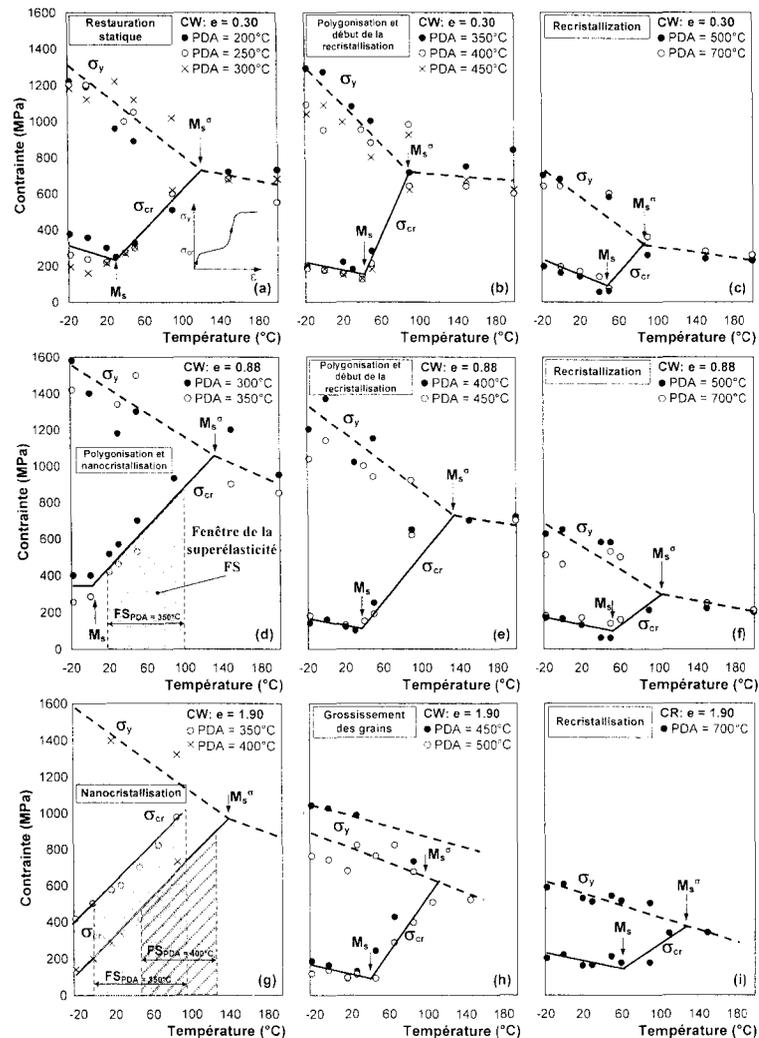


Figure 62 Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni,  $e = 0.30$  : (a) PDA = 200-300°C, (b) PDA = 400-450°C, (c) PDA = 500 et 700°C;  $e = 0.88$  : (d) PDA = 300-350°C, (d) PDA = 400-450°C, (e) PDA = 500 et 700°C;  $e = 1.9$  : (g) PDA = 350-400°C, (h) PDA = 450-500°C, (i) PDA = 700°C

Malheureusement, il s'est avéré impossible d'obtenir les limites d'écoulement dans les alliages pour les PDA = 350 - 400°C ainsi que de tracer les courbes contrainte-déformation d'alliages nanocristallins à des températures supérieures à 100°C à cause de

la présence des fissures microscopiques qui sont induites dans le matériau par laminage à froid sévère (figure 58ab).

Pour tous les niveaux de CW, la diminution de la température de traitement thermique favorise la suppression de  $M_s$  conformément à la suppression de l'intervalle de températures des transformations martensitiques directes. Puisque la température  $M_s$  correspond à  $T_d$  qui minimise des contraintes requises pour déformer l'alliage, l'augmentation de  $T_{PDA}$  décale cette température vers les températures plus hautes et diminue l'intervalle de températures ( $M_s - A_f$ ). Simultanément, l'augmentation de la température de PDA décale la température  $M_s^\sigma$  vers les températures plus basses. Cette température se stabilise en présence de la structure polygonisée et recristallisée (CW :  $e = 0.3 - 0.88$ ) et de la structure submicrocristalline et recristallisée (CW :  $e = 1.9$ ).

De façon générale, pour un CW  $e = 1.9$  (figure 62g-i) on note l'apparition de l'allure en « S » espérée, et la contrainte critique minimum se présente autour de la température  $M_s$  (entre  $-20$  et  $60^\circ\text{C}$ ). Pour sa part, la température  $M_s^\sigma$  est obtenue entre  $100$  et  $140^\circ\text{C}$  en fonction du traitement thermomécanique. Cette température, qui correspond à la déformation plastique de l'alliage, se décale vers les températures plus hautes à mesure que la température de PDA diminue. L'évolution de ces deux températures en fonction du PDA montre que la plage de température  $\Delta T = M_s - M_s^\sigma$  et la plage de contrainte  $\Delta\sigma$  diminuent avec l'augmentation de la température de PDA (figure 63).

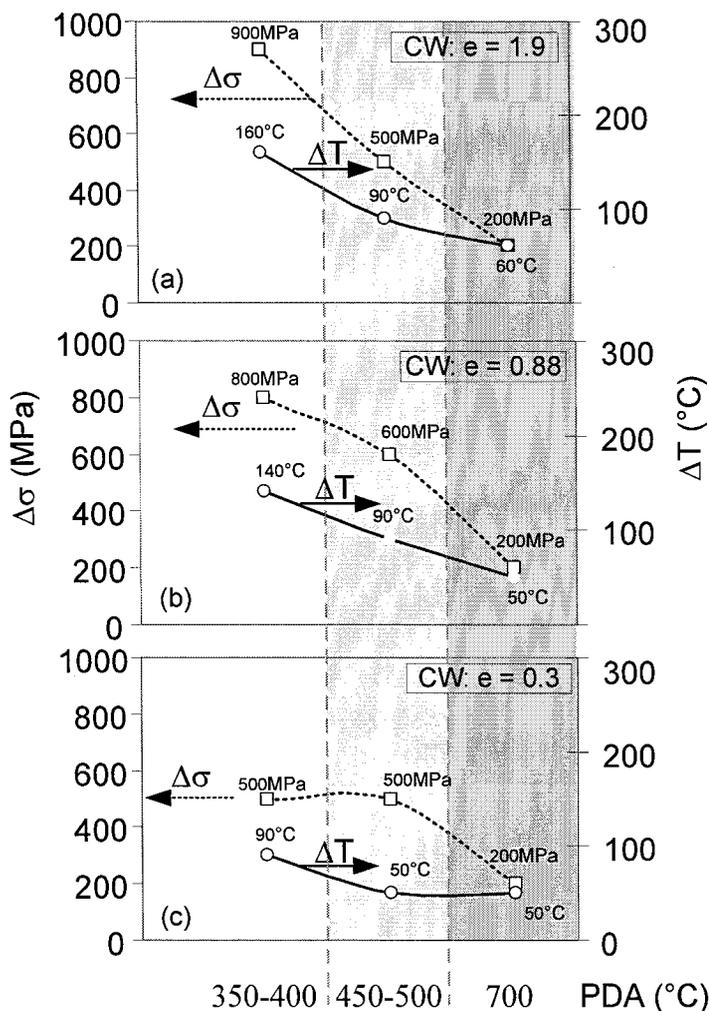


Figure 63 Évolution de  $\Delta T$  et  $\Delta\sigma$  en fonction du traitement thermique post déformation pour l'alliage Ti-50.0Ni : (a) e = 1.9; (b) e = 0.88 et (c) e = 0.3

L'augmentation du taux de travail à froid et la diminution de la température de PDA favorisent l'augmentation des limites élastiques de l'austénite et de la phase R ainsi que de la limite d'écoulement.

L'augmentation du taux de déformation par la technique de laminage à froid favorise l'augmentation de la limite d'écoulement, l'élargissement de l'intervalle  $\Delta T$  et

l'intervalle  $\Delta\sigma$  (figure 63) pour les températures de traitement thermique faibles ( $T = 350-400^\circ\text{C}$ ).

La figure 64 présente un schéma explicatif de l'ensemble des facteurs influençant la formation de deux types d'effets principaux dans les AMF : une diminution de la limite d'écoulement et de la plage thermique mène à la formation de l'effet de mémoire de forme (figure 64a); une augmentation de la limite d'écoulement et un élargissement de la plage thermique mènent à la formation de l'effet superélastique (figure 64b).

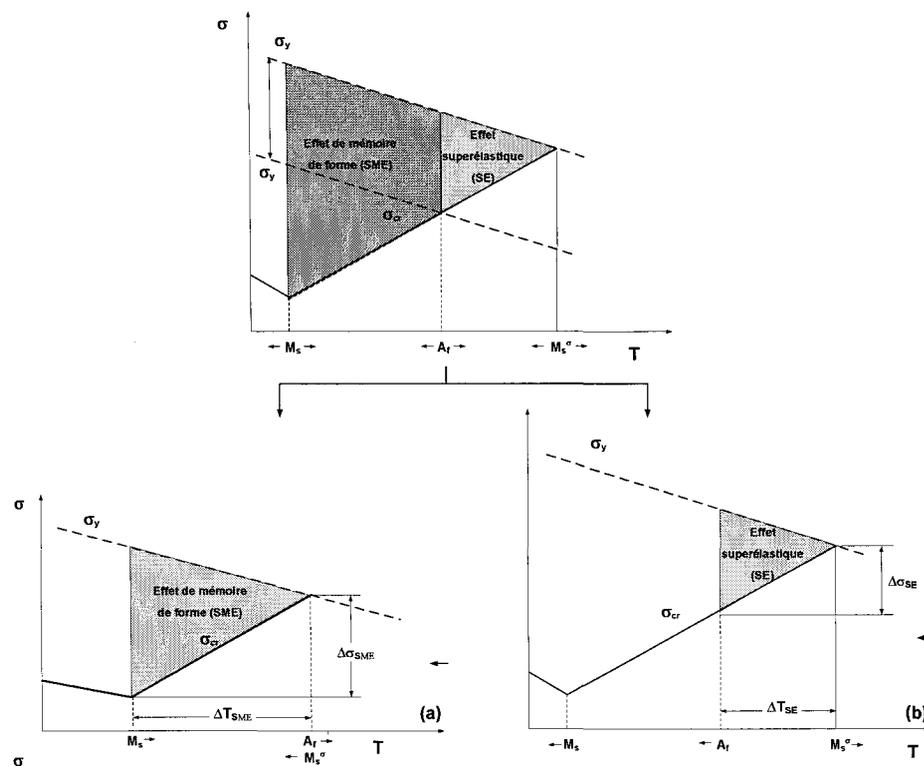


Figure 64 Effet de mémoire de forme et superélastique

Suite à ces effets, il est possible d'observer le comportement superélastique dans les alliages après CW :  $e = 0.88 - 1.9$  et les PDA à des températures basses (figure 62d,g).

L'intervalle de températures de superélasticité est communément appelé la «fenêtre de superélasticité».

Après le CW :  $e = 0.88$  (figure 62d), l'effet superélastique apparaît juste après le PDA = 350°C (ce PDA correspond à la polygonisation complète) dans l'intervalle entre 20 et 90°C.

Dans le cas de CW :  $e = 1.9$  (figure 62g), cet intervalle est plus large: PDA = 350°C favorise l'apparition de l'effet superélastique dans un intervalle de 0 à 100°C et le PDA = 400°C entre 20-120°C.

#### **4.2 Données brutes des essais de traction (Ti-50.7at.%Ni)**

Cette section présente les données brutes de traction pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni soumis à un travail à froid CW sévère ( $e = 1.55$ ), moyenne ( $e = 0.77$ ) et faible ( $e = 0.3$ ) et un traitement thermique post déformation (PDA). Les courbes de traction pour un CW :  $e = 1.55$  sont présentées à la figure 65. Les courbes de traction pour les CW :  $e = 0.33$  et  $0.77$  sont présentées à la figure 66 et à la figure 67 [13].

Les figures (figure 65, figure 66, figure 67) permettent de visualiser l'allure générale des courbes de traction suite à un CW + PDA pour différentes températures de déformation (-18 à 150°C). Les courbes en traits pleins montrent les essais jusqu'à une déformation de 4%, tandis que les traits pointillés représentent les essais à la rupture. Le fait de superposer ces deux courbes permet de valider la répétitivité des essais ainsi que d'obtenir :

1. la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ );
2. la température à laquelle la transformation martensitique directe n'a plus lieu sous contrainte ( $M_s^\sigma$ );
3. les plages de contrainte ( $\Delta\sigma$ );

4. la température d'utilisation de cet alliage pour l'effet superélastique ( $\Delta T = A_f - M_s^\sigma$ )

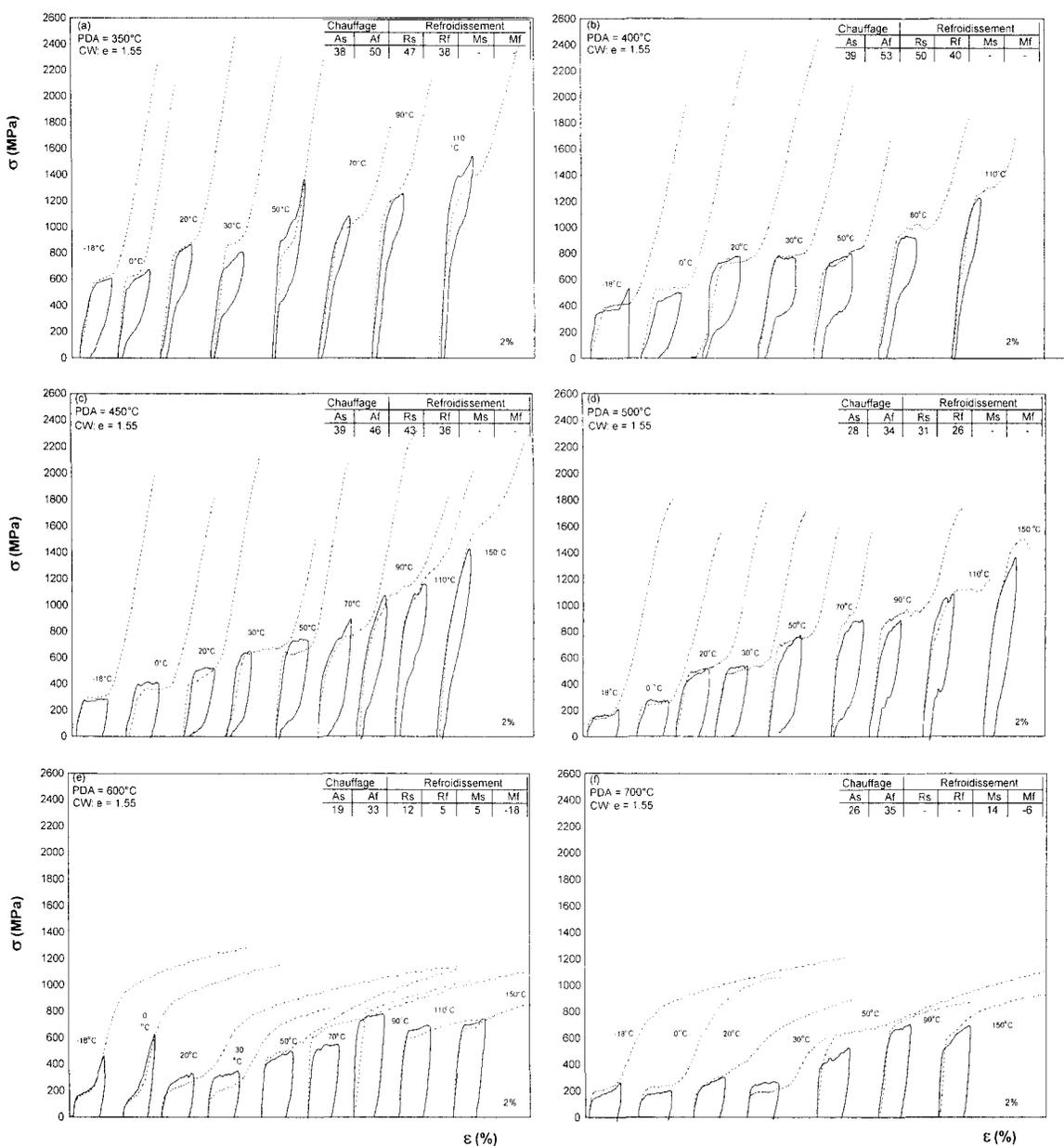


Figure 65 Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW : e = 1.55 + PDA à T = 350-700°C (a-f)

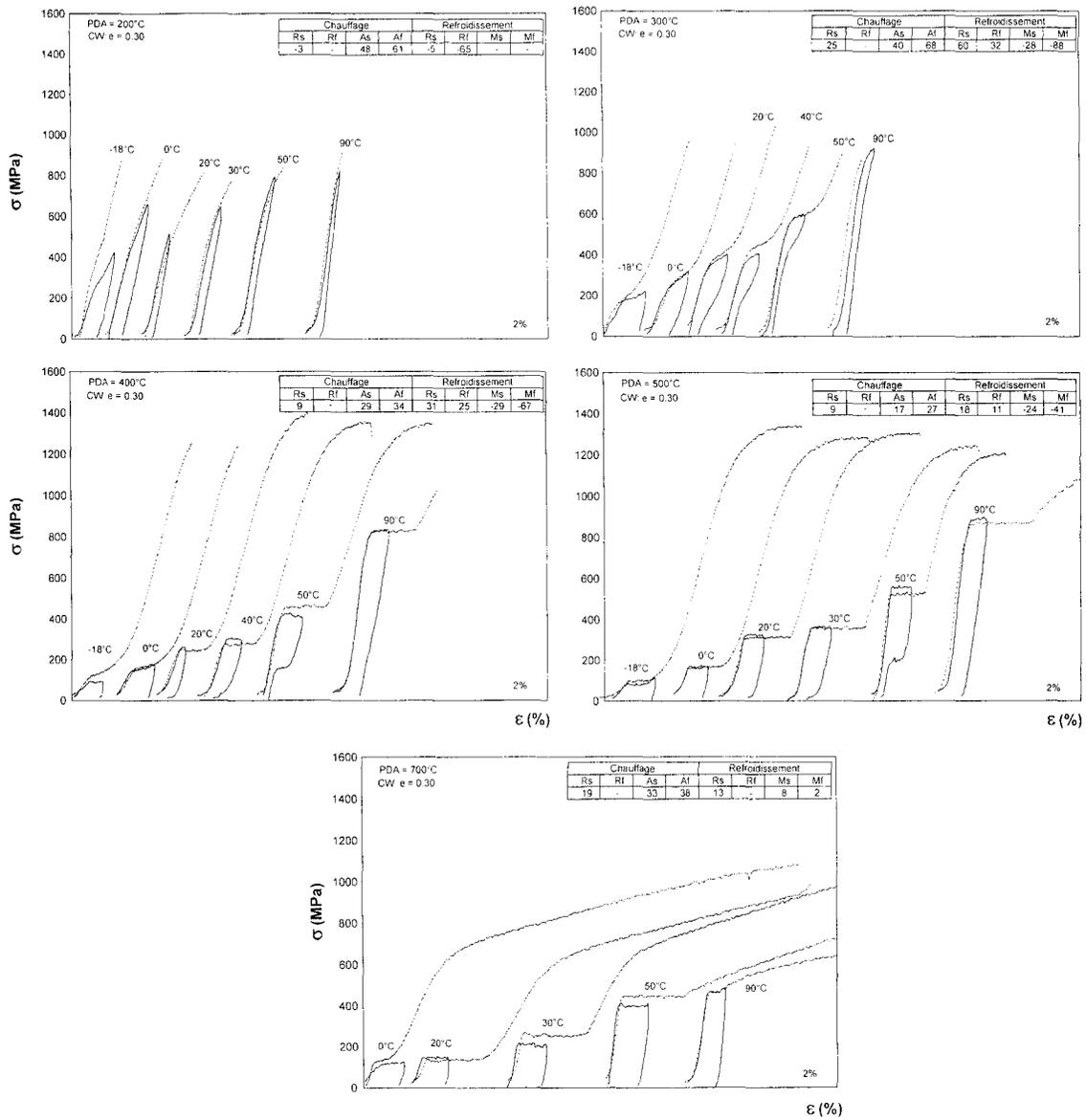


Figure 66 Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW :  $e = 0.3 + PDA$  à  $T = 200-700^{\circ}C$  (a-e)

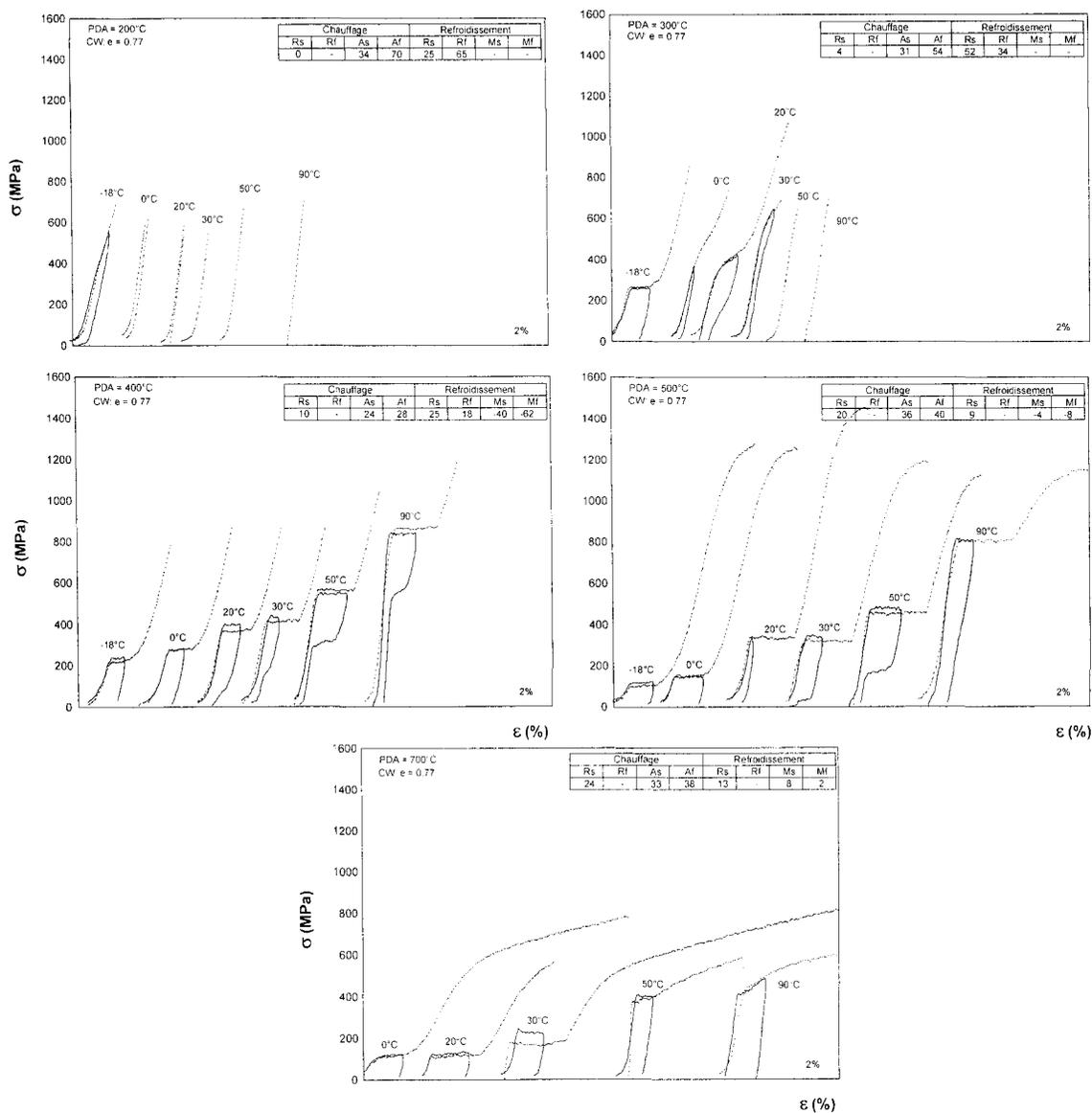


Figure 67 Essais de traction sur les alliages Ti-50.7at.%Ni; CW : e = 0.77 + PDA à T = 200-700°C (a-e)

L'alliage riche en Ni manifeste le comportement superélastique d'une façon plus marquée que l'alliage équiatomique. Ce phénomène est dû à la précipitation de la phase  $Ti_3Ni_4$  lors d'un traitement thermique post déformation (vieillessement) ce qui élargit les plages de contrainte  $\Delta\sigma$  et de température  $\Delta T$  :

- l'augmentation de la contrainte  $\sigma(M_s^\sigma)$  et la diminution de la contrainte minimum requise pour déformer l'alliage à la température  $\sigma(M_s)$  (figure 68a);
- le décalage des températures de transformations  $M_s$  vers les températures plus basses et de la température  $M_s^\sigma$  vers les températures plus hautes (figure 68b).

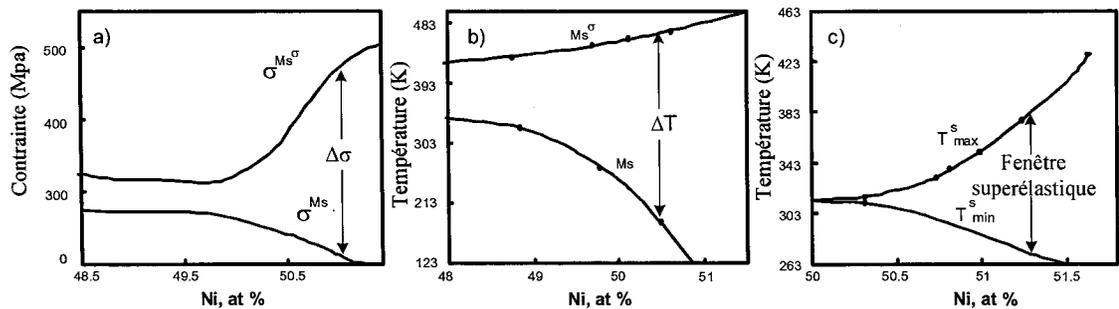


Figure 68 Influence de la teneur en nickel d'un alliage Ti-Ni sur les propriétés : (a) plage de contrainte; (b) plage de température (c) fenêtre superélastique [1]

Cet alliage est utilisé dans le domaine biomédical et il est important d'élargir la fenêtre superélastique vers les températures plus basses.

CW basse ( $e = 0.3$ ) et CW moyenne ( $e = 0.77$ ) mènent à l'apparition du comportement superélastique dans les intervalles de température semblables pour tous les traitements thermiques post déformation.

Comme dans le cas de l'alliage Ti-50.0at.%Ni, l'effet d'avoir une structure nanocristalline change considérablement le comportement de l'alliage Ti-50.7at.%Ni. Un travail à froid sévère ( $e = 1.55$ ) et les PDA à températures basses (PDA à  $T = 350-450^\circ\text{C}$ ) favorisent l'élargissement de la fenêtre de superélasticité vers les températures plus basses.

Le traitement thermique post déformation PDA= 500-550°C (figure 65d) mène à la coagulation des précipités, à la transformation de la structure nanostructuré dans la structure submicrocristalline et à la diminution de la limite d'écoulement.

L'augmentation de la température du traitement thermique (figure 65ef) jusqu'à 600-700°C mène à la recristallisation, à la diminution de la limite d'écoulement et à la disparition de l'effet superélastique.

Comme dans le cas d'alliage Ti-50.0at.%Ni, il s'est avéré impossible d'obtenir les limites d'écoulement dans les alliages après les PDA = 350-450°C ainsi que de tracer les courbes contrainte-déformation d'alliages nanocristallines à des températures supérieures à  $T_d > 100^\circ\text{C}$  en raison de la présence des fissures microscopiques qui ont été induites par le laminage à froid sévère (figure 65a-c).

#### **4.2.1 Analyse de l'influence du taux de travail à froid sur les comportements mécaniques**

Les résultats de cette section sont présentés en fonction de la température de déformation ( $T_d$ ). Dans un premier temps, il est possible de tracer l'évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) ainsi que de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation (figure 70). De cette façon, il est possible de valider l'évolution des courbes (obtention d'une courbe en « S ») et d'estimer la position de la température  $M_s^\sigma$ .

Les résultats des essais de traction traités après CW  $e = 0.3; 0.77; 1.55$  et les PDA à  $T = 200-700^\circ\text{C}$  pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni sont présentés en fonction de la température de déformation ( $T_d$ ) (figure 69) et selon la présence des structures différentes : structure de restauration statique, structure polygonisée et recristallisée (pour les CW :  $e = 0.3-0.88$ ) ainsi que la nanocristallisation, le grossissement des grains et la recristallisation (pour un CW :  $e = 1.9$ ).

Après le CW :  $e = 0.3$ , l'effet superélastique apparaît après les PDA à  $T = 300-500^{\circ}\text{C}$  (ces PDA correspondent à la restauration statique et à la polygonisation complète). Pour le PDA à  $T = 300^{\circ}\text{C}$ , la fenêtre de superélasticité se forme dans l'intervalle des températures de 20 à  $90^{\circ}\text{C}$ . PDA à  $T = 400^{\circ}\text{C}$  favorise l'apparition de l'effet superélastique complète dans l'intervalle de 20 à  $50^{\circ}\text{C}$  et le PDA à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  entre 30- $50^{\circ}\text{C}$ .

Le travail à froid  $e = 0.77$  mène à l'élargissement de la fenêtre de superélasticité complète. Il se trouve dans l'intervalle de 20 à  $90^{\circ}\text{C}$  pour les PDA à  $T = 400-500^{\circ}\text{C}$ .

Dans le cas de CW :  $e = 1.55$ , cet intervalle est plus large. PDA à  $T = 350^{\circ}\text{C}$  favorise l'apparition de l'effet superélastique dans l'intervalle de 0 à  $100^{\circ}\text{C}$  et le PDA à  $T = 400-450^{\circ}\text{C}$ , entre 20- $150^{\circ}\text{C}$ . La plus haute température de PDA qui provoque l'effet superélastique complète est  $500^{\circ}\text{C}$  ( $T_d = 50-110^{\circ}\text{C}$ ). Les PDA à  $T = 350-500^{\circ}\text{C}$  correspondent à la formation et conservation de la structure nanométrique ( $< 100\text{nm}$ ).

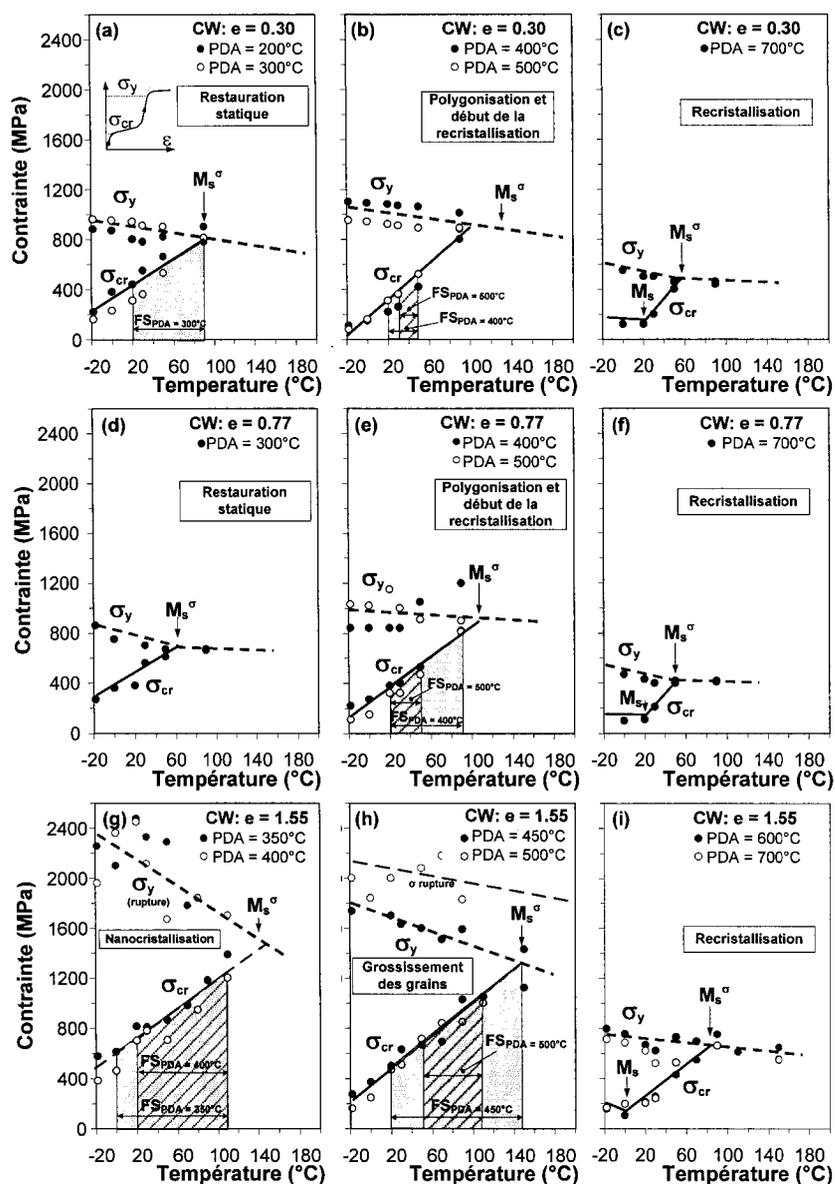


Figure 69

Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, CW :  $e = 0.30$  : (a) PDA = 200-300°C, (b) PDA = 400-450°C, (c) PDA = 700°C; CW :  $e = 0.77$  : (d) PDA = 300°C, (e) PDA = 400-450°C, (f) PDA = 700°C; CW :  $e = 1.55$  : (g) PDA = 350-400°C, (h) PDA = 450-500°C, (i) PDA = 600-700°C

#### 4.2.2 Analyse de l'évolution des contraintes caractéristique pour les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni obtenus par la laminage à froid sévère

La figure 70 visualise l'évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni après la déformation sévère ( $e = 1.9$  et  $e = 1.55$  respectivement).

De façon générale, on note dans le cas de l'alliage riche en Ni, que la limite d'écoulement ainsi que la contrainte critique sont plus élevées pour tous les PDA. De plus, pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, la température  $M_s$  se décale vers les températures plus basses à mesure que la température de PDA diminue en raison de la suppression des transformations directes. Pour sa part, la température  $M_s^\sigma$  se décale vers les températures plus hautes à mesure que la température de PDA diminue. En cas de deux alliages, l'effet de la présence d'une structure nanocristalline après les températures basses et moyennes ( $< 400^\circ\text{C}$ ) de traitement thermique mène à l'apparition d'une fenêtre superélastique d'une largeur identique  $\Delta T_{FS} = 120\text{-}140^\circ\text{C}$  dans le même intervalle de température de  $0$  à  $140^\circ\text{C}$ . Mais l'alliage Ti-50.7at.%Ni présente le comportement superélastique suite aux températures de traitement thermique allant jusqu'à  $T = 500^\circ\text{C}$ ) en raison de la stabilité thermique plus élevée, et cette dernière étant due à la conservation de la structure nanométrique à des températures plus élevées, ce qui n'est pas le cas de l'alliage Ti-50.0at.%Ni.

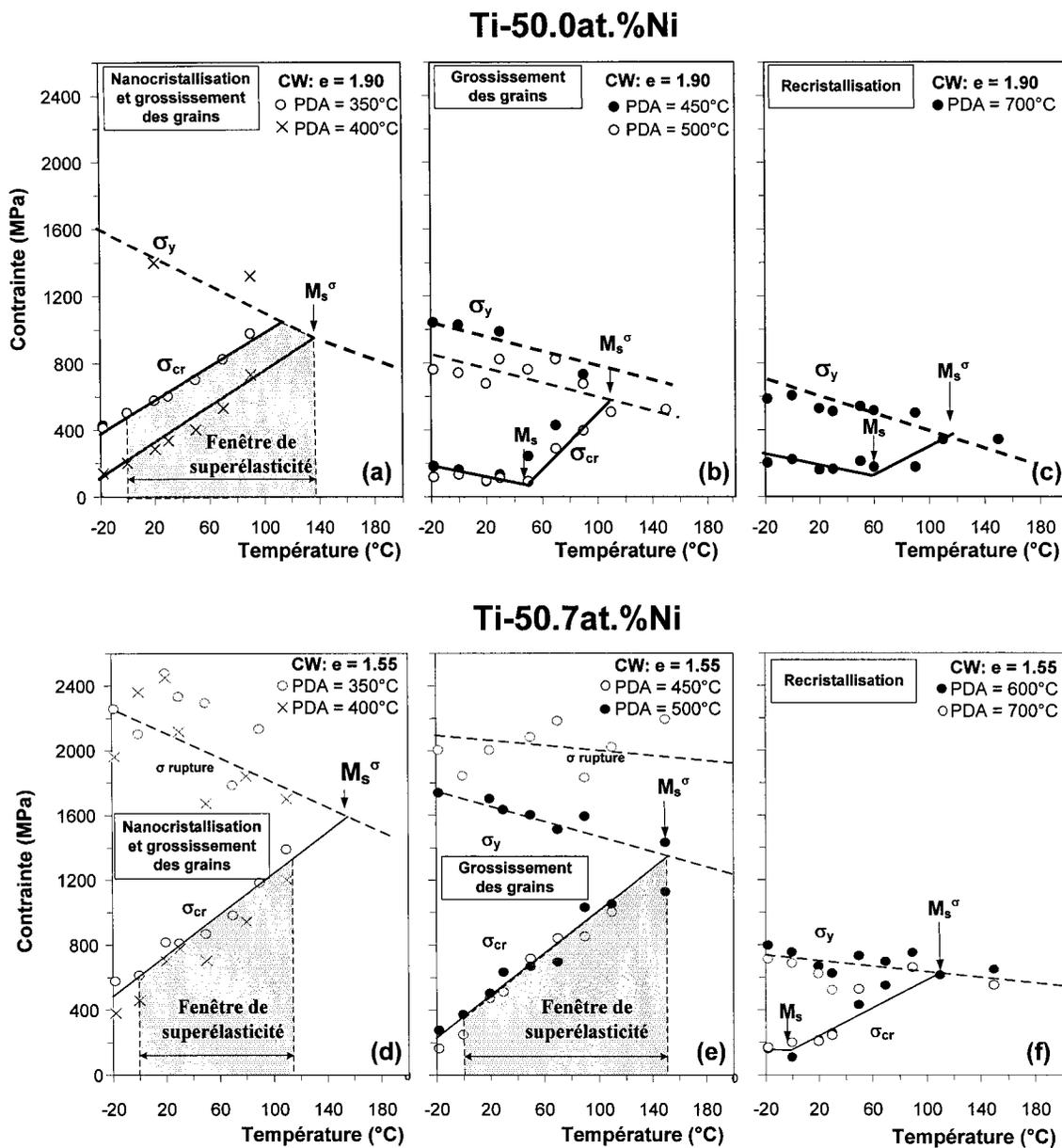


Figure 70 Évolution de la contrainte critique ( $\sigma_{cr}$ ) et de la limite d'écoulement ( $\sigma_y$ ) en fonction de la température de déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, CW :  $e = 1.9$  : (a) PDA = 350-400°C, (b) PDA = 450-500°C, (c) PDA = 700°C et pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni, CW :  $e = 1.55$  : (d) PDA = 350-400°C, (e) PDA = 450-500°C, (f) PDA = 600-700°C

## CHAPITRE 5

### MESURES DES PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES

#### 5.1 Essais sur la déformation récupérable

Les résultats de mesures de déformation récupérable (retour de forme libre au chauffage) obtenus pour les alliages Ti-50.0at.%Ni (CW :  $e = 0.3; 0.88; 1.9$ ) et Ti-50.7at.%Ni (CW :  $e = 0.3; 0.77; 1.55$ ) sont présentés dans cette section, tandis que ceux des essais de génération de contrainte (force générée au chauffage suite à un encastrement de l'échantillon), sont exposés à la section 5.2. La méthodologie des essais de la déformation récupérable est présentée à la section 2.3.3. Les données brutes sur la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) ainsi que l'évolution de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) en fonction du CW, du PDA et de la température à laquelle le matériau est déformé ( $T_d$ ) sont présentées. Pour débiter, toutes les données brutes obtenues sont présentées à l'annexe 4.

##### 5.1.1 Évolution de la déformation maximale complètement récupérable pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni en fonction des conditions de traitement thermomécanique

La figure 71 présente l'évolution de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni en fonction de la température de PDA et du taux de travail à froid pour les températures d'essai ( $T_d$ ) près de  $M_s$ . Dans un premier temps, on peut remarquer qu'il existe une température de traitement thermique post déformation pour laquelle la déformation complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) est maximale ( $PDA_{opt}$ ).

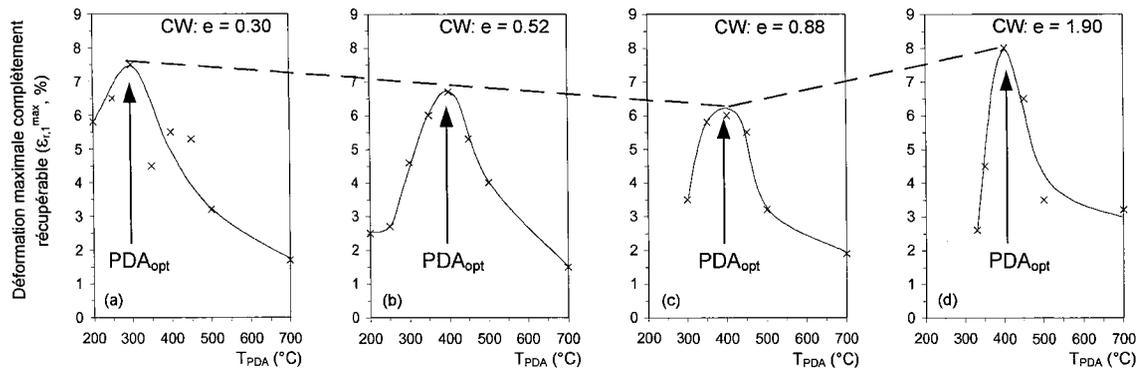


Figure 71 Déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni,  $T_d \approx M_s$  : (a) CW :  $e = 0.30$ , (b) CW :  $e = 0.52$ , (c) CW :  $e = 0.88$  et (d) CW :  $e = 1.9$  (les résultats de (a) à (c) ont été obtenus par [13])

Dans le cas du CW :  $e = 0.30$ , la déformation maximale est atteinte pour une température de PDA à  $T = 300^\circ\text{C}$  [13]. Suite au travail à froid moyen (CW :  $e = 0.52-0.88$ ) et sévère (CW :  $e = 1.9$ ), les déformations maximales complètement récupérables  $\epsilon_r^{\max}$  sont obtenues pour une température de PDA à  $T = 400^\circ\text{C}$ .

Il faut remarquer que les  $\text{PDA}_{\text{opt}}$  qui correspondent aux CW :  $e = 0.3-0.88$  mènent à la formation d'une structure polygonisée, tandis que  $\text{PDA}_{\text{opt}}$  pour CW :  $e = 1.9$  correspond à la présence d'une structure nanocristalline avec les grains de 50 à 80 nm.

Dans la zone de déformation à froid faible (CW :  $e = 0.3$ ) et moyenne (CW :  $e = 0.52, 0.88$ ), l'augmentation du taux de déformation à froid mène à la diminution de la déformation complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) : pour  $e = 0.3$ ,  $\epsilon_r^{\max} = 7.5\%$  (figure 71a), pour  $e = 0.52$ ,  $\epsilon_r^{\max} = 6.8\%$  (figure 71b) et pour  $e = 0.88$ ,  $\epsilon_r^{\max} = 6.3\%$  (figure 71c). Il est évident que l'augmentation du taux de travail à froid augmente la densité de dislocations et la limite d'écoulement. L'augmentation de la limite d'écoulement favorise l'induction de déformation de nature réversible au chauffage au profit de la déformation plastique. En même temps, l'augmentation de la densité de dislocations rend difficile le

mouvement des joints des macles diminuant le potentiel de récupération de forme. De la même manière, la présence de substructure de dislocation polygonisée diminue aussi la capacité de retour de forme. Pour sa part, la structure nanocristalline formée suite à la déformation sévère suivie d'un PDA = 400°C ne contient pas de dislocations tout en ayant une limite d'écoulement élevée. Cet effet favorise l'augmentation de la déformation complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max} = 8\%$ ) (figure 71d).

Dans le cas de l'alliage nanocristallin, la capacité de matériau à récupérer sa forme originale dépend de la taille de grain. Par exemple, un PDA = 350°C mène à la formation d'une structure nanocristalline avec la taille de grains de 5 à 80 nm augmentant la limite d'écoulement, mais, en même temps, cette taille de grain rend difficile ou bloque complètement la transformation martensitique (voir les explications de la section 0). Pour cette raison, le PDA = 330-350°C mène à une diminution de la déformation maximale complètement récupérable. L'augmentation de la température de traitement thermique au delà de 400°C mène au grossissement des grains et à la recristallisation ce qui diminue la limite d'écoulement et ainsi le potentiel de récupération de forme.

### **5.1.2 Évolution de la déformation maximale complètement récupérable pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni en fonction des conditions de traitement thermomécanique**

La figure 72 présente un résumé de données sur la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni en fonction de la température de PDA pour les températures d'essai ( $T_d$ ) près de  $M_s$ . Aussi bien que pour l'alliage équiatomique, les courbes sont caractérisées par une température de traitement thermique optimale.

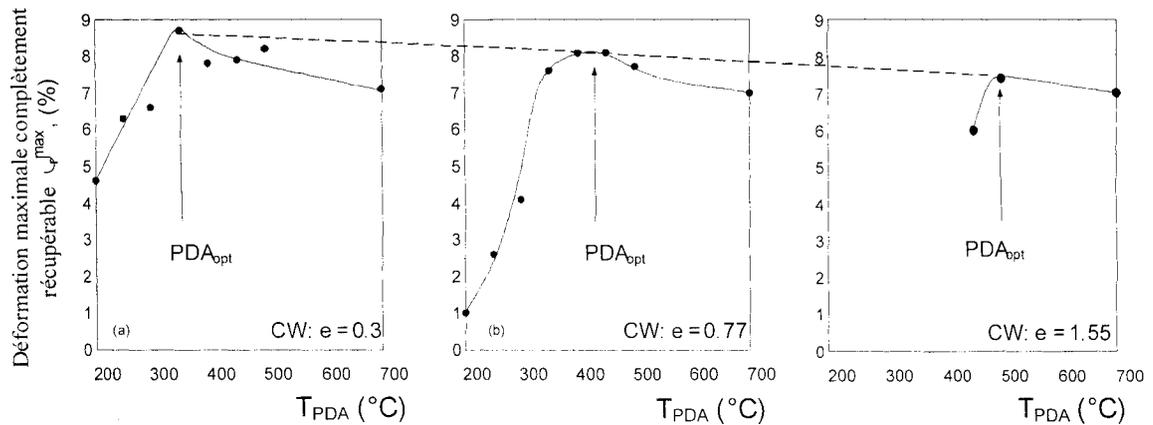


Figure 72 Déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni,  $T_d \approx M_s$  : (a) CW :  $e = 0.30$ , (b) CW :  $e = 0.77$ , (c) CW :  $e = 1.55$  (les résultats a-b ont été obtenus par [13])

La valeur maximale de  $\epsilon_r^{max}$  est atteinte dans la plage de températures de PDA  $T = 350$ - $500^\circ\text{C}$ . Contrairement à l'alliage équiatomique, les températures de  $PDA_{opt}$  sont décalées vers les températures plus hautes. Les processus de relaxation sont retardés dû à l'effet de la précipitation lors du traitement thermique post déformation.

Suite au CW basse ( $e = 0.3$ ), la température de  $PDA_{opt} = 350^\circ\text{C}$  correspond à la structure polygonisée :  $\epsilon_r^{max} = 8.7\%$  (figure 72a). Suite au CW moyenne ( $e = 0.77$ ), le  $PDA_{opt} = 400$ - $450^\circ\text{C}$  correspond à la structure polygonisée :  $\epsilon_r^{max} = 8.3\%$  (figure 72b). Pour la déformation sévère ( $e = 1.55$ ),  $PDA_{opt} = 500^\circ\text{C}$  correspond à la structure complètement nanocristallisée ( $\sim 70$ - $150$  nm) et  $\epsilon_r^{max} = 7.5\%$  (figure 72c). Il est par contre difficile de conclure que cette température de PDA est optimale à cause du nombre restreint de données sur la déformation récupérable entre les PDA =  $500$ - $700^\circ\text{C}$ . Donc, pour l'alliage riche en nickel, une série d'essais de déformation récupérable doit être effectuée dans la plage de PDA à  $T = 550$ - $600^\circ\text{C}$  afin de faire la conclusion finale. Une explication possible est que la température  $T_d$  plus élevée que  $M_s$  la présence d'une

structure nanocristalline avec les précipités de  $Ti_3Ni_4$  dans les joints de nanograins rend plus difficile le mouvement des joints de macles lors du chauffage comparativement à l'alliage équiatomique nanostructurée.

## **5.2 Essais sur la génération de contrainte au chauffage et de résistivité électrique sous contrainte (Ti-50.0at.%Ni)**

Les essais sur la génération de contrainte au chauffage pour alliage Ti-50.7at.%Ni ne sont pas encore réalisés en raison de la fracturation précoce des échantillons lors d'essais.

### **5.2.1 Données brutes**

Cette section expose les résultats bruts de génération de contrainte au chauffage et de résistivité électrique obtenus avec l'alliage Ti-50.0at.%Ni suite au CW :  $\epsilon = 1.9$ . La méthodologie expérimentale est exposée à la section 2.3.4. Les échantillons sont déformés puis déchargés jusqu'à une contrainte nulle afin de permettre le retour élastique et ensuite chauffés à l'état encastré. La figure 73 présente les courbes brutes de contrainte générée au chauffage et de résistivité électrique sous contrainte en fonction de la température de balayage ainsi que de la déformation initiale de l'échantillon.

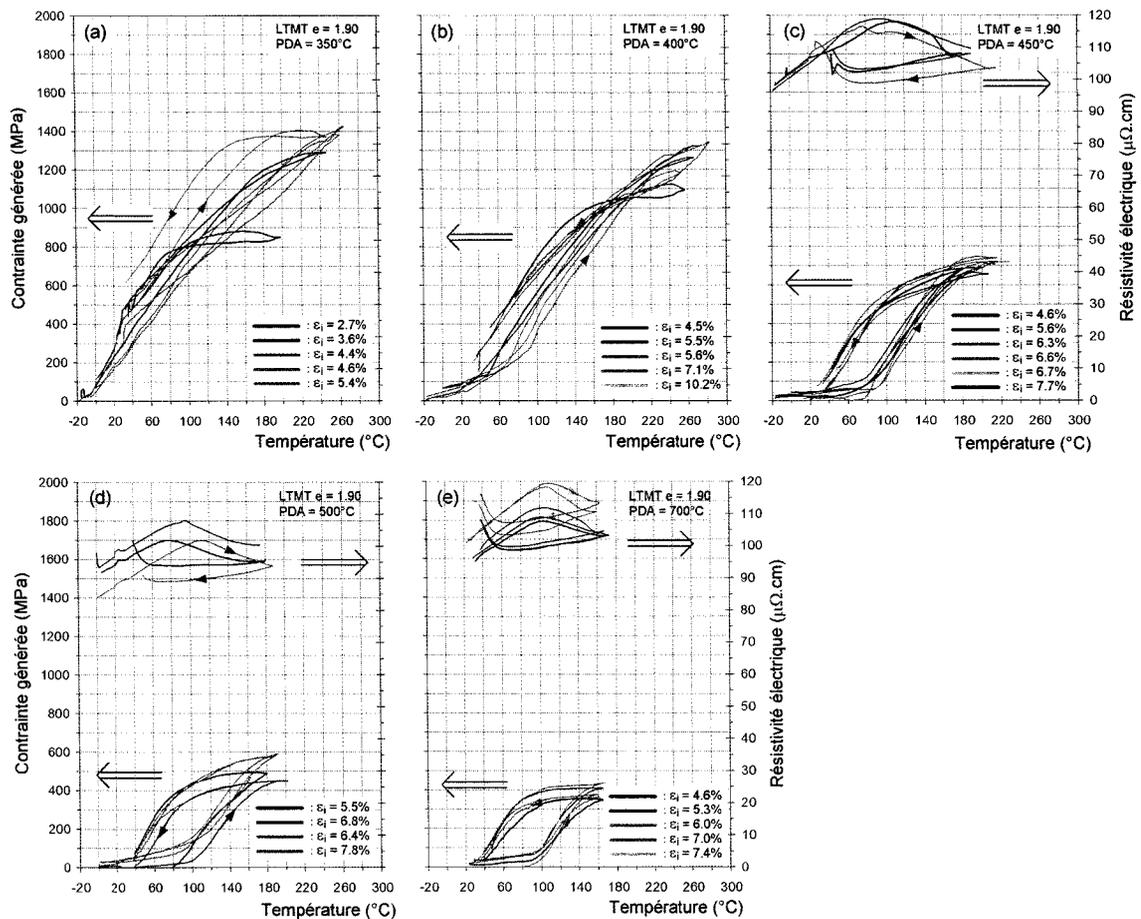


Figure 73 Conainte générée au chauffage en fonction de la température de balayage pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suite à un CW :  $e = 1.9$ : (a) PDA = 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 700°C

La mesure de la résistivité électrique permet, en quelque sorte, de contrôler le processus de génération de conainte en ce sens qu'elle fournit une seconde indication de la température de début et de fin de la génération de conainte.

### 5.3  volution de la conainte générée en fonction de la déformation initiale

La figure 74 présente l'évolution de la conainte générée au chauffage ( $\sigma_{gen}$ ) en fonction de la déformation initiale ( $\epsilon_i$ ).

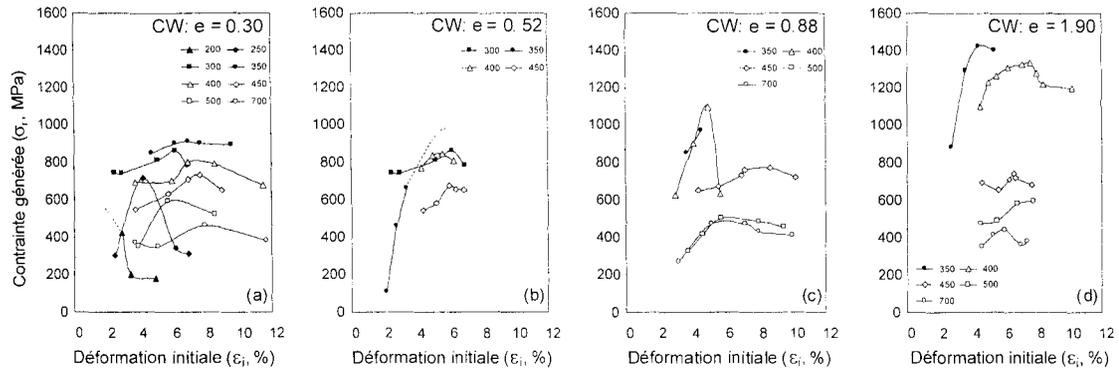


Figure 74 Évolution de la contrainte générée au chauffage en fonction de la déformation initiale pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) CW :  $e = 0.30$  [13], (b) CW :  $e = 0.52$  [13], (c) CW :  $e = 0.88$  [13], (d) CW :  $e = 1.9$

Dans un premier temps, on peut remarquer que la contrainte générée maximale ( $\sigma_{gen}^{max}$ ) augmente en fonction de la déformation initiale ( $\epsilon_i$ ) puis diminue. Cet effet se produit lorsque la limite d'écoulement de la martensite est atteinte lors de la déformation initiale. En plus, le matériau commence à se déformer plastiquement lorsque la limite d'écoulement de l'austénite est atteinte lors du chauffage. Donc, une certaine quantité du matériau ne pourra plus générer de contrainte au chauffage, ce qui explique la diminution de  $\sigma_{gen}$  suite à une certaine déformation initiale (approximativement égale à 8% pour les alliages Ti-Ni [1]). Finalement, il est possible de visualiser que les valeurs de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) sont reliées aux propriétés mécaniques de la phase austénitique.

Suite aux CW :  $e = 0.52-0.88-1.9$  + PDA à  $T = 200-350^\circ\text{C}$  (figure 74b-d), la rupture prématurée des échantillons pendant la déformation initiale et lors de la génération de contrainte n'a pas permis d'obtenir de valeurs nettes de contrainte générée. Donc une étude plus poussée est nécessaire.

#### 5.4 Évolution de la contrainte générée en fonction du PDA

La figure 75 présente l'évolution de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et différents taux de travail à froid.

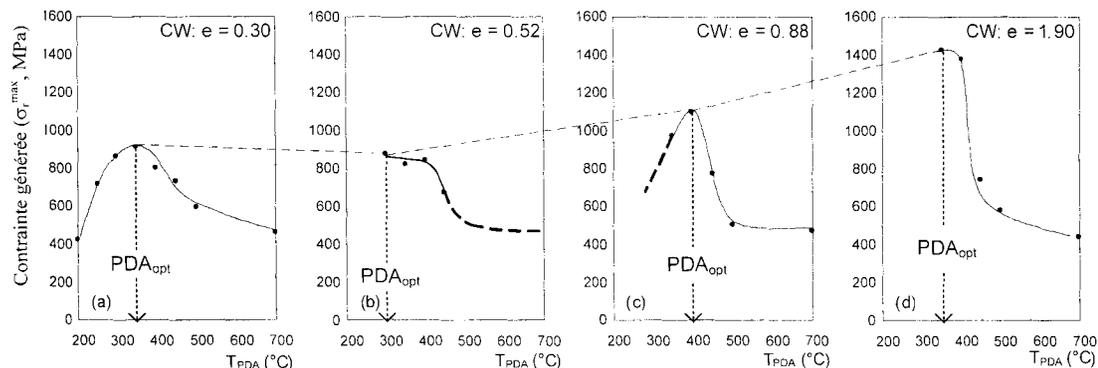


Figure 75 Évolution de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) CW :  $e = 0.30$  [13], (b) CW :  $e = 0.52$  [13], (c) CW :  $e = 0.88$  [13], (d) CW :  $e = 1.9$

Dans un premier temps, la figure 75 montre qu'il existe une plage de températures de PDA pour laquelle la contrainte générée est maximale. En effet, suite à un CW :  $e = 0.30$  (figure 75a), l'échantillon peut générer une contrainte de 850-900 MPa dans la plage de PDA à  $T = 300 - 400^\circ\text{C}$ . Après  $e = 0.88$  (figure 75b), cette valeur de la contrainte générée augmente à 950-1100 MPa pour la plage de PDA à  $T = 350 - 400^\circ\text{C}$ . Suite à  $e = 1.9$  (figure 75c) l'échantillon peut générer une contrainte de 1400 - 1450 MPa dans la plage de PDA :  $T = 350 - 400^\circ\text{C}$ . Les traitements thermomécaniques (TTM):  $e(0.3 - 0.88) + T_{PDA}(300 - 400^\circ\text{C})$  mènent à une structure polygonisée, tandis que le TMT :  $e(1.9) + T_{PDA}(350 - 400^\circ\text{C})$ , à une structure nanocristalline. Il est donc possible de conclure que la contrainte générée est maximale pour le matériau polygonisé ( $e = 0.3 - 0.88$ ) ou nanocristallisé ( $e = 1.9$ ).

En même temps, le taux de travail à froid augmente significativement la valeur maximale de contrainte générée due à l'augmentation de la limite d'écoulement de l'austénite et à la formation de la structure nanocristalline libre de dislocations.

Lorsque la structure du matériau présente une structure de restauration statique pour les CW faible et moyenne (PDA = 200-300°C) et une structure partiellement amorphe et nanocristallisée pour les CW sévères (PDA = 200-300°C), le potentiel du matériau à générer une contrainte au chauffage diminue. Dans le premier cas, dû à une densité de dislocations élevée et dans le deuxième cas, en raison d'une taille des grains très faible (< 60 nm). Lorsque la structure du matériau présente une structure recristallisée (PDA = 500-700°C), le potentiel du matériau à générer une contrainte au chauffage diminue à cause de la diminution de la limite d'écoulement de l'austénite.

Alors il existe un optimum de traitement thermomécanique, qui correspond aux propriétés fonctionnelles maximales. À cet effet, la figure 76 qui contient les données de la figure 71 et figure 75, présente l'évolution des propriétés fonctionnelles de contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) et de déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction des conditions de traitement thermomécanique appliquées.

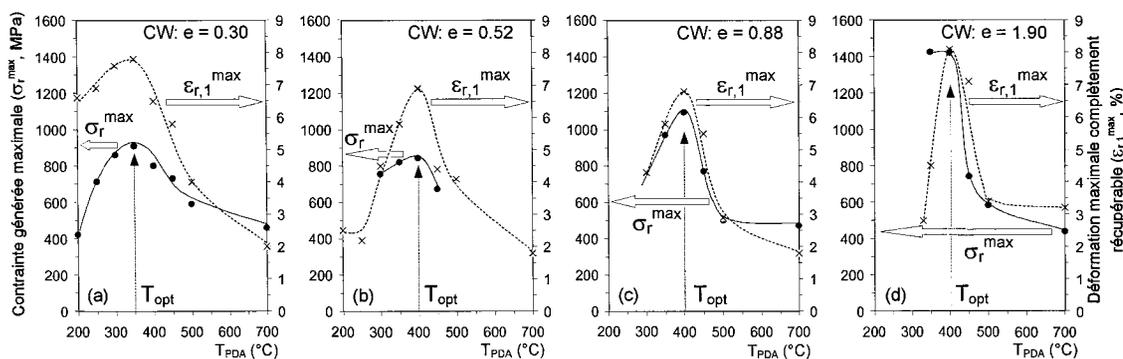


Figure 76 Évolution de la contrainte générée ( $\sigma_{gen}$ ) et de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{max}$ ) en fonction de la température de PDA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; (a) CW :  $e = 0.30$  [13], (b) CW :  $e = 0.52$  [13], (c) CW :  $e = 0.88$  [13], (d) CW :  $e = 1.9$

Logiquement, la génération de la contrainte maximale ( $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$ ) et le potentiel de récupération de forme maximale ( $\varepsilon_r^{\text{max}}$ ) devraient être obtenus pour les mêmes déformations initiales parce que ces deux paramètres sont tributaires des mêmes conditions structurales. La figure 76a-d montre effectivement que la plage de PDA dans laquelle se produit  $\varepsilon_r^{\text{max}}$  et  $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$  est identique. Pour les CW bas et moyen, les valeurs de  $\varepsilon_r^{\text{max}}$  et  $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$  se trouvent à la température optimale de PDA ( $T_{\text{opt}} = 350\text{-}400^\circ\text{C}$ ) correspondant à la présence de la structure polygonisée. Dans le cas de CW sévère, les  $T_{\text{opt}}$  correspondent aux PDA à  $T = 350\text{-}400^\circ\text{C}$  et à la présence de la structure nanocristallisée.

De plus, on se rend compte, que pour CW :  $e = 0.3\text{-}0.88$ , l'augmentation du CW amène la notion de compromis entre les valeurs absolues de  $\varepsilon_r^{\text{max}}$  et  $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$ . En effet, la valeur de la contrainte générée est plus importante après un CW moyen ( $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}, 0.30} < \sigma_{\text{gen}}^{\text{max}, 0.88}$ ), tandis que les résultats de la déformation récupérable le sont après un faible CW ( $\varepsilon_r^{\text{max}, 0.30} > \varepsilon_r^{\text{max}, 0.88}$ ). Par contre, la formation d'une structure nanocristalline dans laquelle la majorité des grains ont une taille supérieure à 60 nm (80-100 nm) permet considérablement d'augmenter tant les valeurs de  $\varepsilon_r^{\text{max}}$  que de  $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$ .

## CONCLUSIONS

Le présent mémoire avait pour objectifs de procéder à la caractérisation systématique des propriétés thermiques (DSC sous contrainte nulle), mécaniques (essai de traction), fonctionnelles (essais de déformation récupérable et de contrainte générées) ayant subi une déformation à froid sévère ( $e = 1.9$  et  $1.55$ ). Ces taux de travail à froid représentent la déformation maximale pouvant être induite par le laminage à froid. Le traitement des données empiriques et l'analyse comparative des résultats obtenus pour la déformation sévère avec ceux pour les taux de déformation allant du faible ( $e = 0.3$ ) au moyen ( $e = 0.88$ ) [13] permettent d'avoir une vue globale sur l'influence du travail à froid ainsi que de traitements thermiques post déformation sur les propriétés des alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni dans une plage élargie de variation des paramètres de traitement thermomécanique TMT : CW( $e = 0.3-1.9$ )+PDA( $T = 200-700^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi découlent les principales conclusions sur : (1) l'étude des propriétés thermiques, (2) l'étude des propriétés mécaniques et (3) l'étude des propriétés fonctionnelles.

### ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES

L'étude des propriétés thermiques et dynamiques regroupe les conclusions sur les essais de DSC (sous contrainte nulle) obtenus sur les alliages équiatomique et riche en nickel. Les principales conclusions sur les essais de DSC sont :

1. la haute densité des dislocations, la précipitation et la haute fraction de joints des grains suite à l'état nanostructuré expliquent la présence de la phase R stable.
2. la haute densité de dislocations, la précipitation ou la diminution de la taille de grain décalent les températures de transformation martensitique directe vers des valeurs plus basses. Cette transformation est bloquée quand la taille de grains est inférieure à 60 nm.

3. les résultats des mesures DSC montrent que les températures de début et de fin de la cristallisation des alliages Ti-50.0%at.Ni et Ti-50.7%at.Ni sont respectivement de 330°C et de 370°C. Suite au laminage à froid sévère, la fraction amorphe dans l'alliage équiatomique est plus élevée que dans l'alliage riche en nickel : le taux d'amorphisation égal à 41.6% pour l'alliage Ti-50.0%at.Ni et à 30.2% pour l'alliage Ti-50.7%at.Ni. Donc, l'amorphisation de l'alliage Ti-50.7at.%Ni par le laminage à froid sévère est limitée grâce à la stabilisation précoce de la phase austénitique. Ces résultats sont en étroite corrélation avec les résultats de microscopie électronique à transmission. L'énergie de la cristallisation ( $\Delta H$ ) ainsi que la température de début de nanocristallisation  $T_x$  augmentent avec l'augmentation du taux de déformation à froid et de la quantité de fraction amorphe. L'effet de la présence des nanocristaux dans une structure amorphe fait diminuer l'énergie de la cristallisation ( $\Delta H$ ) ainsi que la température de début de nanocristallisation  $T_x$ .

## **ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES**

L'étude des propriétés mécaniques rassemble les conclusions sur les essais de traction réalisés sur les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni.

1. Pour les deux alliages, l'effet de la formation de la structure nanocristalline favorise l'augmentation de contrainte critique de transformation de l'austénite et de la phase R ainsi que de la limite d'écoulement. Ces effets sont plus prononcés pour l'alliage riche en nickel à cause de l'effet de la précipitation de la phase  $Ti_3Ni_4$  qui s'effectue aux joints des grains bloquant ainsi la croissance des grains. Donc, il y a un retardement de la relaxation de la nanostructure en comparaison avec l'alliage Ti-50.0at.%Ni de l'ordre de 200°C.

2. Pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, l'effet superélastique est observé seulement pour un taux de travail à froid moyen ( $e = 0.88$ ) et sévère ( $e = 1.9$ ) car ces derniers augmentent considérablement la limite d'écoulement et l'intervalle de températures  $M_s$  (sous contrainte non nulle) -  $A_f$  et diminuent aussi la température  $M_s$ ;
3. La contrainte nécessaire à la transformation ainsi que la plage de température ( $M_s^\sigma - M_s$ ) diminuent en fonction de la relaxation des contraintes internes (basses températures de PDA) vers un état recristallisé (hautes températures de PDA);
4. L'effet de la formation d'une structure nanocristalline suite au CW :  $e = 1.55$  dans l'alliage riche en nickel augmente significativement la plage de température ( $M_s - M_s^\circ$ ), la limite d'écoulement  $\sigma_y$  ainsi que l'intervalle de température de l'effet superélastique comparativement aux CW de basse et moyenne intensité.

## ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES

L'étude des propriétés fonctionnelles réunit les conclusions sur les essais de récupération de déformation (alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni) et de la génération de contrainte au chauffage (alliage Ti-50.0at.%Ni).

Les principales conclusions sur les essais de déformation récupérable sont :

1. les courbes de l'évolution de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) en fonction du PDA sont toutes caractérisées par un maximum. Ce maximum correspond à l'état structural du matériau : pour les CW à basse et moyenne intensité, la température de  $PDA_{\text{opt}}$  correspond à la structure polygonisée et pour le CW sévère, cette même température

correspond à l'état nanostructuré dans laquelle la majorité des grains ont une taille supérieure à 60 nm.

2. le taux de travail à froid (conduisant à un état structural donné) exerce une influence significative sur la déformation récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ). Pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni, l'augmentation du taux de travail à froid jusqu'à  $e = 0.88$  (substructure de dislocations polygonisée au PDA<sub>opt</sub>) diminue la valeur de la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ). L'augmentation subséquente du taux de travail à froid jusqu'à  $e = 1.9$  (structure nanocristalline au PDA<sub>opt</sub>) produit l'augmentation de la ( $\epsilon_r^{\max}$ ) et présente le maximum de cette dernière comparativement aux CW à basse et moyenne intensité. L'état nanostructuré sans présence de dislocations produit l'augmentation de la limite d'écoulement et facilite le mouvement des joints des macles lors du chauffage améliorant ainsi la capacité de la récupération de forme.

Les principales conclusions sur les essais de génération de contrainte sont :

1. il existe une plage de températures de PDA pour laquelle la contrainte générée est maximale. En effet, suite à un CW :  $e = 0.30$ , l'échantillon génère une contrainte entre 850-900 MPa pour les PDA à  $T = 300-400^\circ\text{C}$ . Après un CW :  $e = 0.88$ , cette valeur de la contrainte générée augmente à 950-1100 MPa pour la plage de PDA à  $T = 350-400^\circ\text{C}$ . Pour un CW sévère ( $e = 1.9$ ), la contrainte générée augmente jusqu'à 1350-1420 MPa dans la plage de PDA à  $T = 350-400^\circ\text{C}$ . De plus, la plage de PDA (dans laquelle toute la déformation récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) et la contrainte générée ( $\sigma_{\text{gen}}^{\max}$ ) atteignent leur maximum) est identique et correspond à  $T = 300-400^\circ\text{C}$ ;
2. les propriétés fonctionnelles, telles que  $\epsilon_r^{\max}$  et  $\sigma_{\text{gen}}^{\max}$ , varient en fonction du type de la structure. En effet, lorsque la densité de dislocations augmente, la

valeur de la contrainte générée est plus importante après un CW moyen ( $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}, 0.30} < \sigma_{\text{gen}}^{\text{max}, 0.88}$ ), tandis que les résultats de la déformation récupérable sont plus importantes après un faible CW ( $\epsilon_r^{\text{max}, 0.30} > \epsilon_r^{\text{max}, 0.88}$ ). D'un autre côté, la formation d'une structure nanocristalline sans présence de dislocations modifie la tendance de  $\epsilon_r^{\text{max}}$  en fonction de la température de PDA. En d'autres mots, suite à une déformation sévère (structure nanocristalline), les deux propriétés fonctionnelles ( $\epsilon_r^{\text{max}}$  et  $\sigma_{\text{gen}}^{\text{max}}$ ) sont significativement augmentées par rapport aux taux de déformation à froid faibles et moyens (substructure des dislocations). La figure 77 permet de visualiser une évolution des propriétés fonctionnelles en fonction du traitement thermomécanique et de la structure.

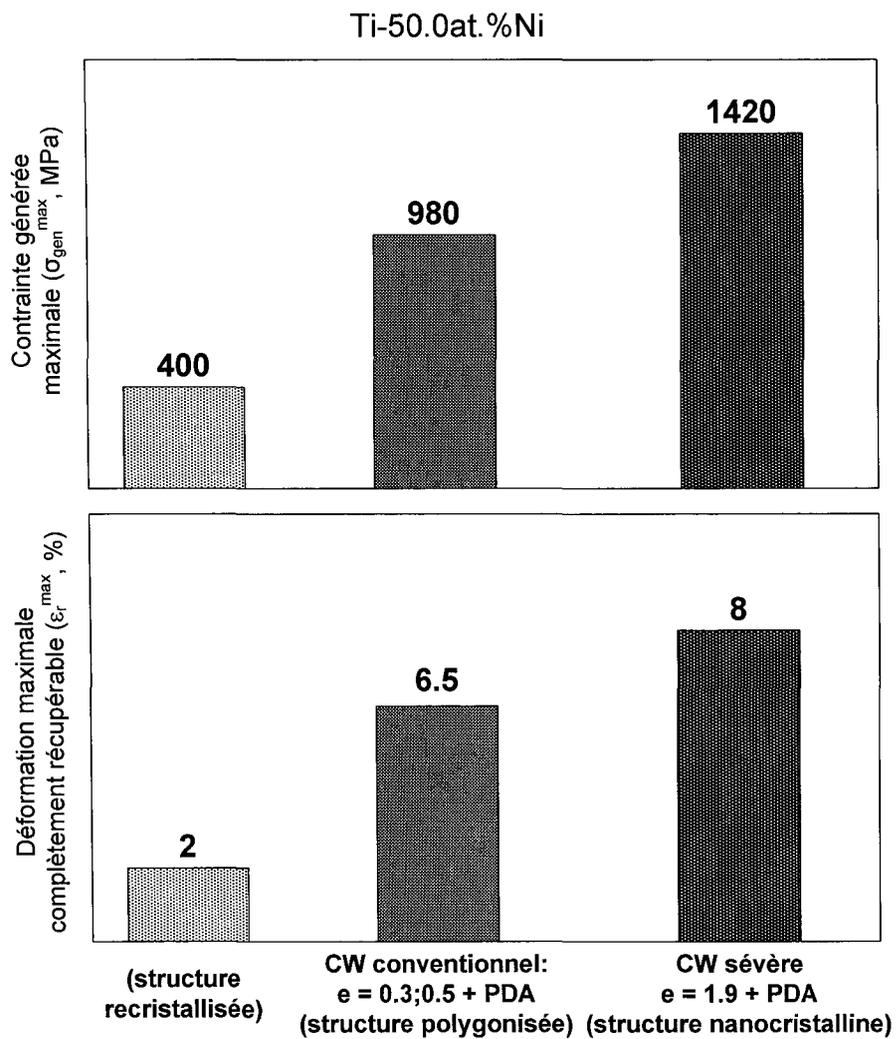


Figure 77 L'évolution des propriétés fonctionnelles en fonction du traitement thermomécanique et de la structure

## RECOMMANDATIONS

Tel que mentionné dans ce projet, il s'est avéré difficile de réaliser les mesures et de faire les conclusions sur le comportement mécanique des alliages nanostructurés dus à la présence des fissures microscopiques qui sont induites par le laminage à froid sévère. Nous proposons donc d'optimiser le processus de laminage à froid sévère afin d'éliminer la fissuration et augmenter l'amorphisation de la structure :

- dans un premier temps, l'étude bibliographique a démontré que l'augmentation de la pression appliquée lors du laminage à froid supprime l'effet d'amorphisation. Donc une augmentation du nombre des passes est proposée afin de diminuer la pression lors du laminage et d'augmenter le volume de la fraction amorphe [9];
- la vitesse de déformation peut jouer un rôle important dans la formation de la structure;
- une amélioration de la régulation de tension de fil lors du laminage permet d'éliminer la fracturation précoce d'échantillon lors du laminage;
- une amélioration de la technique de polissage mécanique de surface de ruban après le laminage à froid permet d'éliminer les microfissures de la surface latérale et la fracturation précoce d'échantillons lors des essais de traction isotherme et génération de la contrainte;
- une utilisation de traitements thermiques intermédiaires à basses températures après chaque passe du laminage à froid pourra être réalisée afin de relaxer partiellement les contraintes dans les zones déjà amorphes et, donc retarder la formation de fissures et ainsi augmenter la formation de la fraction amorphe [4].

## **ANNEXE 1**

### **Analyse dynamo-mécanique (DMA)**

## Généralités sur l'essai dynamo-mécanique

L'analyseur mécanique dynamique, le DMA 7e de la société Perkin Elmer permet d'étudier :

- le comportement thermomécanique des matériaux (en tension, compression, flexion ou cisaillement) à températures variables sous charges statiques ou dynamiques;
- la transformation de phase du 1er ou du 2ème ordre (transformation martensitique, vitreuse, etc.) en mesurant les propriétés mécaniques tels le module d'élasticité ou la viscosité, en fonction du temps, de la température, de la fréquence, de la contrainte ou une combinaison de ces paramètres.

Les températures de transformations de phases peuvent être détectées grâce au changement de la rigidité de phases lors du chauffage ou refroidissement en appliquant une force dynamique sinusoïdale sur l'échantillon, en analysant la réponse du matériau à cette force, comme montré à la figure 78.

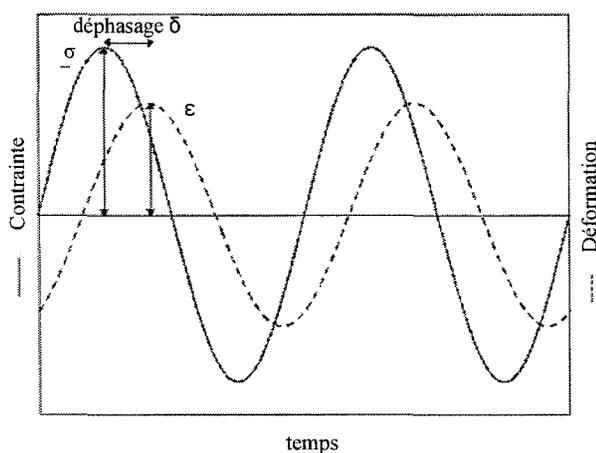


Figure 78 Sollicitation sinusoïdale et réponse d'un matériau

L'analyseur mesure les amplitudes de la contrainte et de la déformation, ainsi que le déphasage  $\delta$  entre ces deux grandeurs. Le module calculé n'est pas le module d'Young  $E$ , qui correspond à la pente de la droite d'une courbe contrainte/déformation classique [50]. Il s'agit du module élastique ( $E'$ ), du module imaginaire ( $E''$ ) et du module d'Young complexe ( $E^*$ ) qui sont calculés à partir de la réponse du matériau suite à la sollicitation sinusoïdale, tels que :

$$E' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cdot \cos \delta \quad (5.1)$$

$$E'' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cdot \sin \delta \quad (5.2)$$

$$|E^*| = E' + iE'' = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (5.3)$$

La relation entre ces grandeurs est donnée dans la figure 79ab.

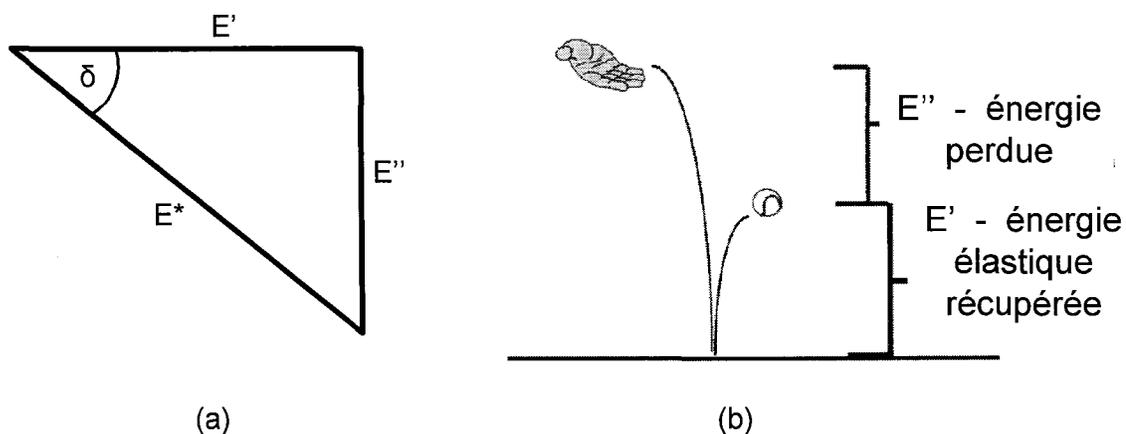


Figure 79 Présentation des paramètres de DMA : (a) relations entre  $E'$ ,  $E''$  et  $E^*$ ; (b) représentation des coefficients  $E'$  et  $E''$

Ces différents modules vont permettre une caractérisation plus complète du matériau,  $E'$  caractérisant l'énergie stockée, et  $E''$ , l'énergie perdue. Ce phénomène se produit lorsqu'une balle est lancée (figure 79b).

Le système de mesure utilisé dans l'étude est un ensemble de flexion trois points (figure 80).

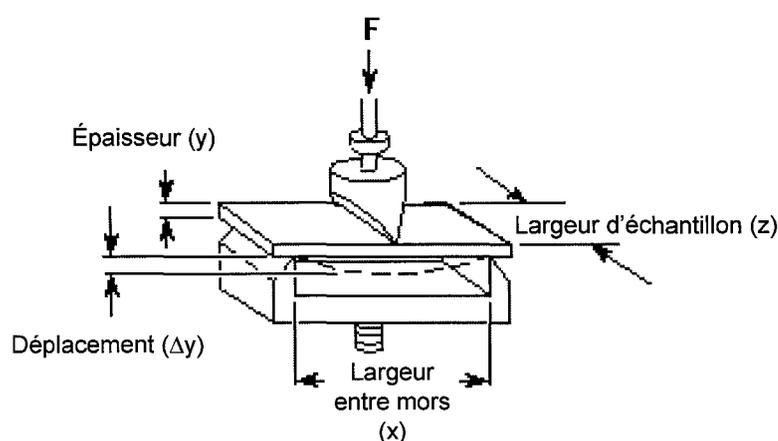


Figure 80 Fixation utilisée pour la flexion trois points

Les changements des caractéristiques mécaniques pendant la transformation ont été déterminés grâce au DMA 7e de la société Perkin Elmer, en mode *Temperature Scan*. Les principaux objectifs de l'essai DMA en mode *Temperature Scan* appliqué aux alliages à mémoire de forme titane-nickel sont :

1. déterminer les types de transformation de phase au chauffage et au refroidissement (simple stade  $B2 \leftrightarrow B19'$  ou multi stade  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ );
2. déterminer les températures caractéristiques de transformation de phase;
3. déterminer le déplacement/déformation d'échantillon ( $\Delta y$ ) lors de la transformation directe et inverse.

La figure 81 montre les courbes typiques d'un essai DMA. Les données brutes de l'essai DMA sont le déplacement (en mm) et le module élastique (en Pa) en fonction de la température de balayage (en degrés). Le traitement des données brutes permet d'obtenir les températures de fin et de début de transformation ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_s$  et  $R_f$ ) sous contrainte non nulle.

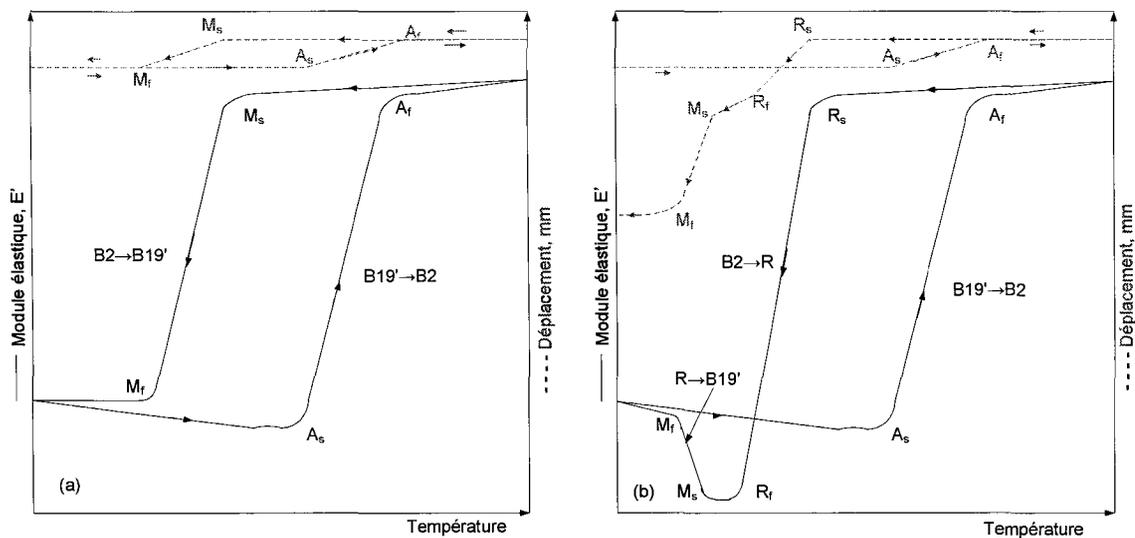


Figure 81 Courbes typiques d'un essai DMA de  $E'$  et déplacement en fonction de la température, (a) sans phase R; (b) avec phase R

La figure 81a montre une courbe DMA typique sans contribution de la phase R et figure 81b avec contribution de la phase R, pendant le balayage en température.

Pour les alliages Ti-Ni, le module de Young à l'état austénitique est plus élevé qu'à l'état martensitique et les changements de ces valeurs lors du chauffage et refroidissement reflètent les changements de phases et les températures caractéristiques. Lors du chauffage, le module élastique (MES) augmente à partir de la température de début de transformation martensitique inverse ( $B19' \rightarrow B2$ ) jusqu'à la température de fin de transformation austénitique et reste constant à partir de cette température (figure 81a-b). Lors du refroidissement, le MES diminue à partir du début de transformation de

phase R et reste constante jusqu'à ce qu'il atteigne la température de fin de transformation de phase R (figure 81b). Le changement suivant de MES se produit au début de la transformation martensitique directe (R→ B19'). L'évolution de déplacement suit les transformations martensitiques et visualise la déformation d'échantillons lors du chauffage et refroidissement sous contraintes appliquées.

Les résultats DMA sont influencés par :

1. fréquence de sollicitation;
2. vitesse de chauffage/refroidissement.

Les tests préliminaires ont été effectués afin de choisir de paramètres de DMA. Les résultats de ces tests sont présentés dans annexe 2. La caractérisation sera alors possible compte tenu de ces paramètres.

### **Présentation de l'appareil**

Le DMA 7e se compose de quatre parties fonctionnelles :

1. le moteur, qui fournit la force à appliquer;
2. le détecteur (LVDT), qui mesure le déplacement;
3. le système de mesure (interchangeable);
4. l'enceinte thermique.

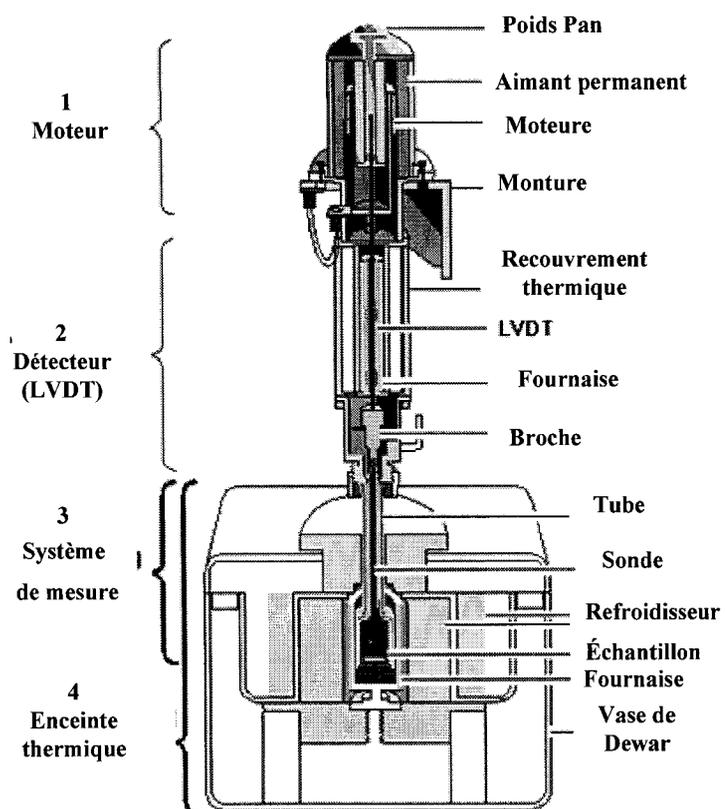


Figure 82 Coupe du DMA 7e [50]

## **ANNEXE 2**

### **Choix de paramètres sur DMA**

Les premiers tests dynamiques ont été réalisés et vont permettre de mettre en évidence l'influence de paramètres expérimentaux, telle la vitesse de chauffage/refroidissement et la fréquence de sollicitation. La caractérisation sera alors possible compte tenu de ces paramètres.

Les changements des caractéristiques mécaniques pendant la transformation ont été déterminés grâce au DMA 7e de la société Perkin Elmer, en mode *Temperature Scan*. Le système de mesure de flexion trois points fait 20 mm entre mors. Les fils de diamètre 0.7 mm et de composition Ti-50.8at%Ni sont rapidement refroidis à -25°C, puis, maintenus à cette température pendant une minute, ensuite, chauffés jusqu'à 125°C et maintenus une minute, avant d'être refroidis jusqu'à -25°C en appliquant les forces statique de 11mN et dynamique de 10 mN.

Le taux de balayage de l'échantillon (au chauffage et au refroidissement) influence significativement les mesures des températures de transformation. Une augmentation de la vitesse de balayage produit un écartement des températures de début et de fin de transformation (figure 83). Il est recommandé d'utiliser de petites vitesses de balayage, de l'ordre de 1 à 5°C/min, comme effectués dans la littérature [48;51;52]. Après l'étude préliminaire de l'influence de taux de balayage, tous les essais DMA seront effectués à la vitesse de 5°C/min.

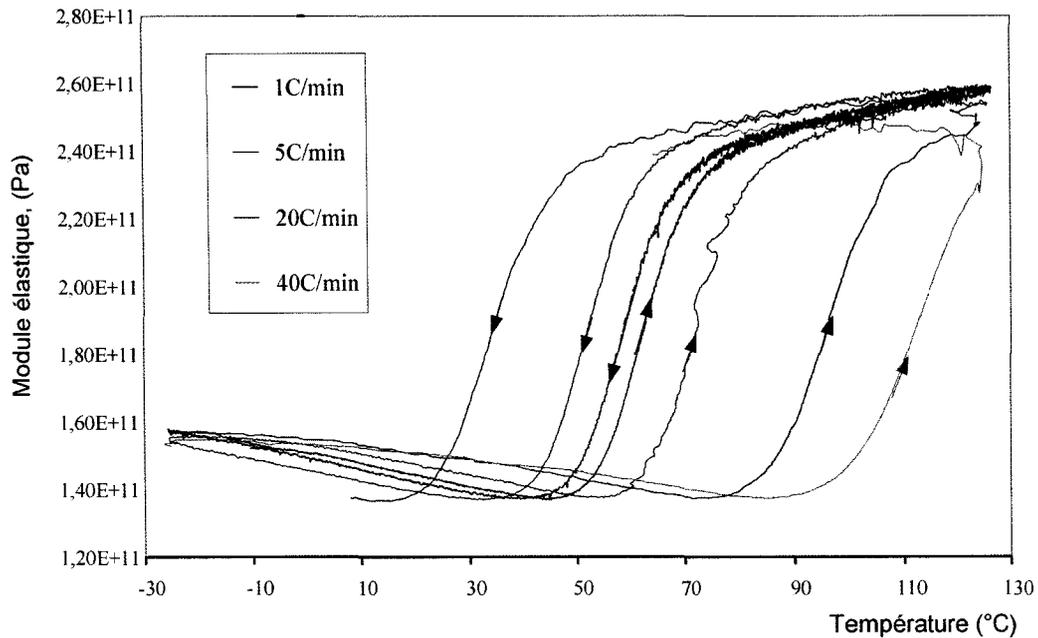


Figure 83 Influence du taux de balayage sur les températures de transformation martensitiques

La figure 83 montre l'influence de la fréquence de sollicitation pour une vitesse de balayage de 10°C/min. Cette figure montre qu'il n'y a aucune influence de la fréquence de sollicitation dans l'intervalle de 1Hz à 5 Hz sur les températures de transformation et la valeur du module élastique en cas de Ti-Ni. L'utilisation d'une fréquence de 1Hz comme fréquence de sollicitation permettra d'obtenir le minimum de bruit possible, comparativement à des fréquences de 2 ou 5Hz. Donc, après cette étude préliminaire tous les essais DMA seront effectués à la fréquence de sollicitation de 1 Hz.

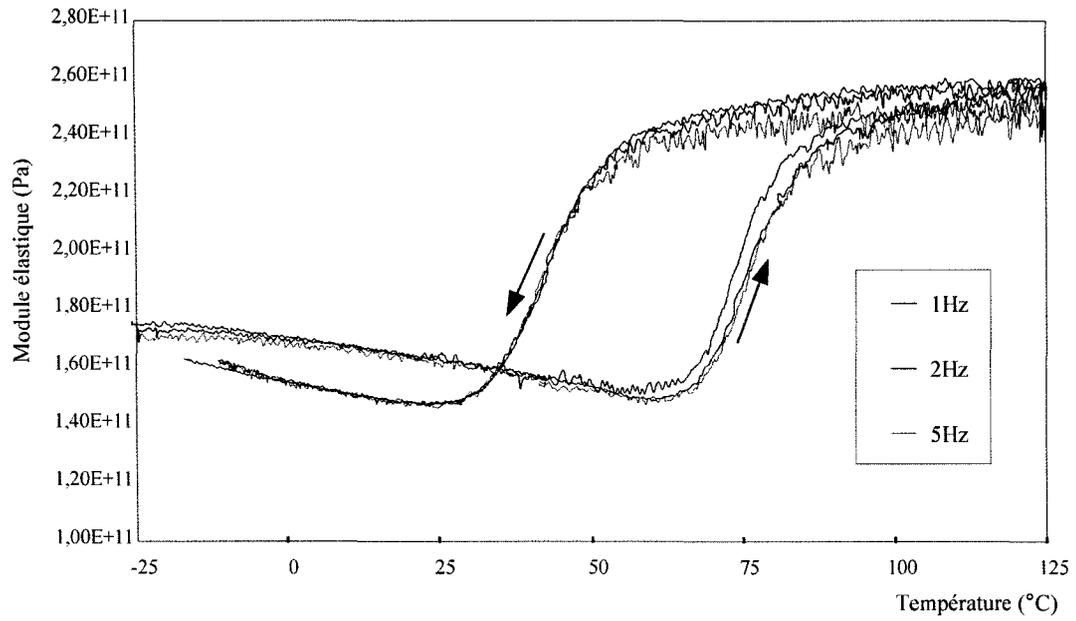


Figure 84 Effet de la fréquence de sollicitation sur le module élastique en fonction de la température

## **ANNEXE 3**

### **Résultats des essais d'analyse dynamomécanique sur l'alliage Ti-50.0at.%Ni**

L'analyse dynamomécanique a été réalisée pour observer la possibilité d'utiliser l'analyse DMA 7<sup>e</sup> pour déterminer les températures de transformation martensitiques en les comparant avec les résultats obtenus par le DSC. Cette section présente les résultats DMA en mode *Temperature Scan* obtenus sur les alliages Ti-50.0at.%Ni traités thermomécaniquement. Les données brutes et les données traitées comprennent les températures de transformations, les déplacements du pointeau en fonction de la température et de la force appliquées.

Les échantillons d'épaisseur 0.14-0.15mm et de largeur 1.73mm sont chauffés à partir de la température de -50°C jusqu'à 300°C et maintenus une minute, avant d'être refroidis jusqu'à -50°C en appliquant les forces statique de 11mN et dynamique de 10mN. Le système de mesures de flexion trois points ayant 2 0mm entre les mors a été utilisé. La force statique  $P_s$  est plus élevée que la force dynamique  $P_d$  pour que la force totale  $P_t$  reste toujours positive et que le pointeau soit toujours en contact avec la surface de l'échantillon. Le Tableau IX résume la méthodologie expérimentale des essais DMA pour cet alliage.

Tableau IX

Méthodologie expérimentale des essais DMA pour alliage Ti-50.0at.%Ni

CW	PDA (°C)	Taux chauffage/ refroidissement (°C/min)	Forces appliquées	Plage de balayage (°C)
1.9	300, 350, 400 450, 500,550	5	Statique – 11 mN  Dynamique – 10 mN	Chauffage : 20 à 300 Refroidissement. : 300 à -50

### Données brutes de l'essai DMA (Ti-50.0at.%Ni)

La figure 86 présente les données brutes de l'essai DMA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni. L'évolution du déplacement relatif du pointeau et du module de l'énergie stockée (MES) lors du chauffage et du refroidissement permet d'obtenir les températures de transformation martensitiques ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_s$ ,  $R_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ) sous contrainte non nulle. Pour simplifier la comparaison, les résultats de deux analyses (DSC et DMA) sont visualisés sur la même figure.

D'après les essais DMA et DSC pour la température basse de PDA  $T = 300^\circ\text{C}$  (a), il est impossible de définir les pics de transformations de phases, ainsi que les débuts et les fins des sommets en raison de la présence d'une structure nanocristalline très fine ( $d = 3\text{-}20\text{nm}$ ) qui suppriment les transformations martensitiques [37].

À la suite d'un PDA =  $350^\circ\text{C}$  (b) et avec une température de départ ( $-50^\circ\text{C}$ ), on peut voir la présence de la phase R ( $B2 \rightarrow R$ ) après les essais de DMA et DSC. Lors du chauffage, on voit que le déplacement diminue pour tous les intervalles de température et reste relativement constant jusqu'à ce qu'il atteigne la température de début de transformation austénitique pour laquelle l'échantillon se rigidifie et résiste plus contre la force appliquée. Pendant le refroidissement, le déplacement reste stable jusqu'à ce qu'il atteigne la température de début de l'existence de la phase R. À partir de la température  $R_s$ , le déplacement augmente jusqu'à la température  $R_f$  et se stabilise. À  $-50^\circ\text{C}$ , le déplacement du point de départ et de point d'arrivée ont la même valeur. Le MES suit la même évolution que le déplacement.

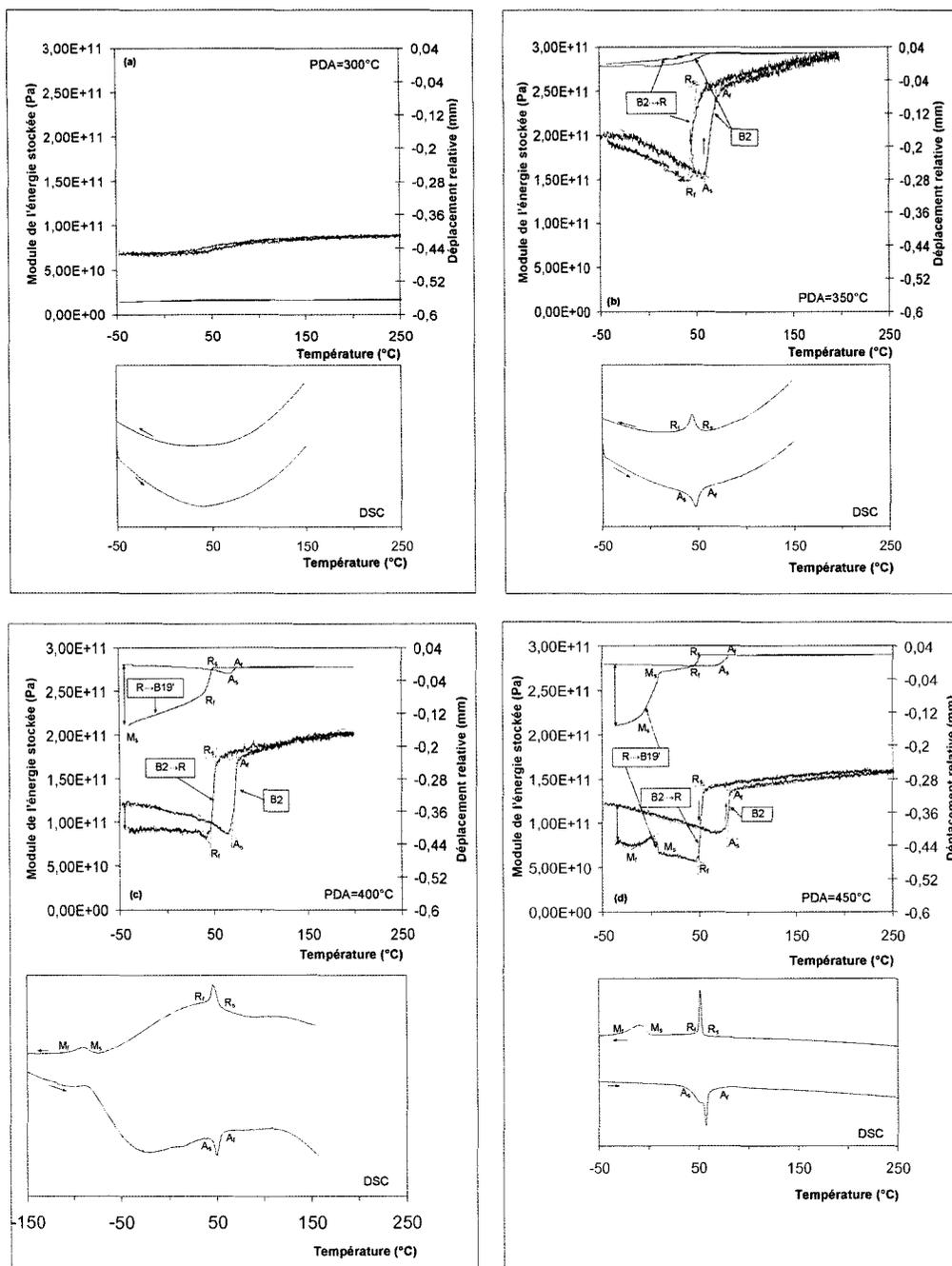


Figure 85 Thermogrammes DSC et DMA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suit à un CW :  $e = 1.9 + PDA$  (a) PDA = 300°C, (b) PDA = 350°C, (c) PDA = 400°C, (d) PDA = 450°C

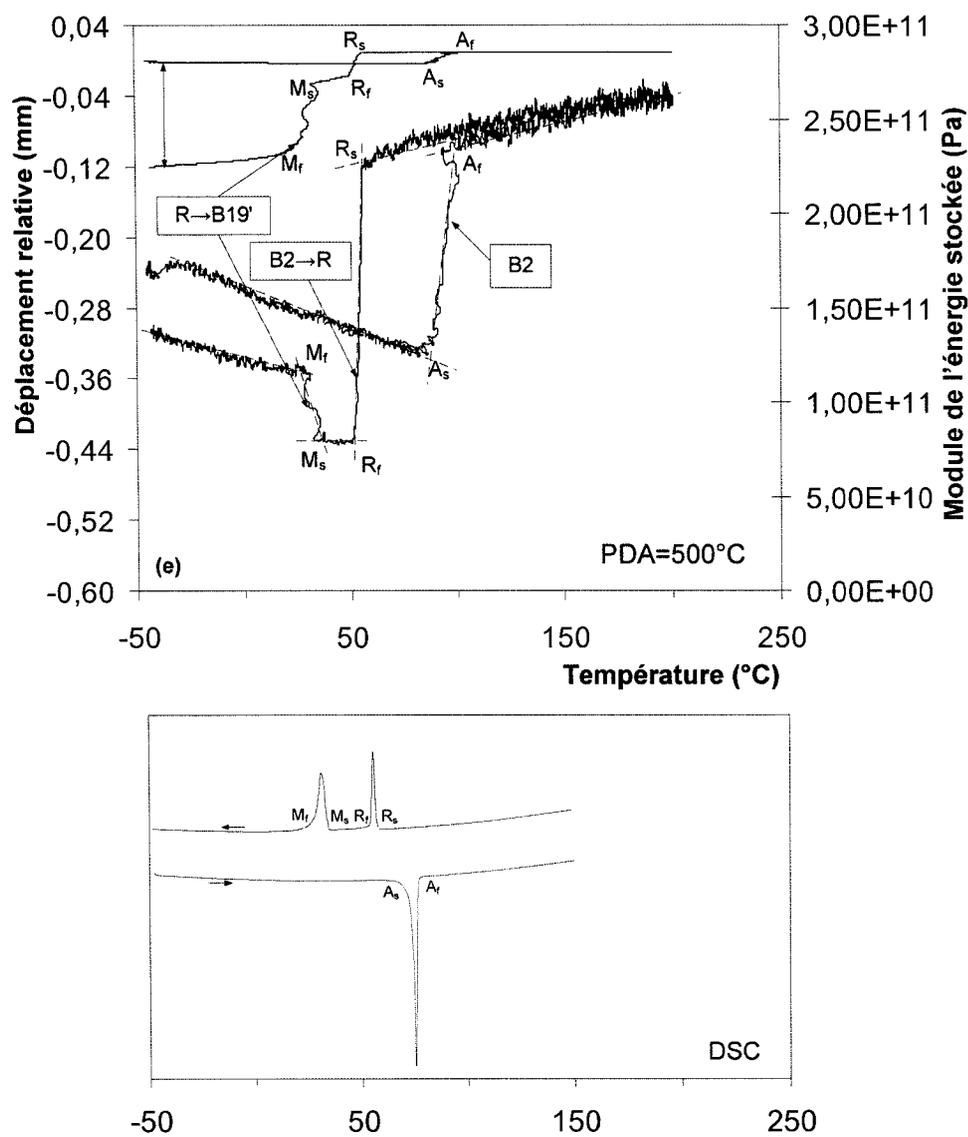


Figure 86 Thermogrammes DSC et DMA pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni suit à un CW :  $e = 1.9 + \text{PDA}$  et  $\text{PDA} = 500^\circ\text{C}$

Par ce fait, après un  $\text{PDA} = 400^\circ\text{C}$ , on voit que les valeurs de déplacement relatif et MES au début du chauffage et à la fin du refroidissement sont différentes (figure 86c) au niveau de déplacement à  $-50^\circ\text{C}$ . Cette différence peut être expliquée par la présence de la phase martensitique  $R \rightarrow B19'$  à la fin du refroidissement aux températures plus hautes

que lors du DSC ( $M_s = -80^\circ\text{C}$ ). Donc, l'application de l'ensemble des forces statiques et dynamiques décale les températures de transformation vers les températures plus élevées.

Dans la zone de températures de PDA = 450 à 500°C (figure 86d,e), on voit que l'évolution des températures de transformations de phase martensitique et austénitique est identique après les essais de DMA et DSC.

### **Influence du CW + PDA sur les TRMT (Ti-50.0at.%Ni)**

La figure 87 présente l'évolution des températures de transformation en fonction de la température du recuit post déformation pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni après les essais de DMA et DSC.

De façon générale, l'évolution des températures de transformations suit les mêmes lois que les températures de transformations de l'essai de DSC. Les valeurs des températures de transformation de l'essai de DMA ( $T_{\text{DMA}}$ ) concordent bien (à quelques degrés près) avec les valeurs de l'essai DSC ( $T_{\text{DSC}}$ ). Par contre, certaines valeurs de  $T_{\text{DMA}}$  sont relativement éloignées des valeurs de  $T_{\text{DSC}}$  (de l'ordre de 10-30°C). Cela peut en partie s'expliquer par le fait qu'il y a l'application des forces statiques de 11 mN et dynamiques de 10 mN lors du chauffage et refroidissement. L'effet de l'application de force décale la température de transformation R→ B19' vers les températures plus hautes dans l'intervalle de températures basses de PDA. Le décalage est plus prononcé suite à la diminution de la température de traitement thermique : après PDA = 450°C  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  et après PDA = 400°C  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ . Les températures de transformation inverse (B2) sont décalées vers les températures plus hautes de l'ordre de 10°C pour tous les PDA examinés. La phase R semble avoir les mêmes températures des transformations pour les deux méthodes. Probablement, la température de l'existence de la phase R est moins sensible à l'application des contraintes externes.

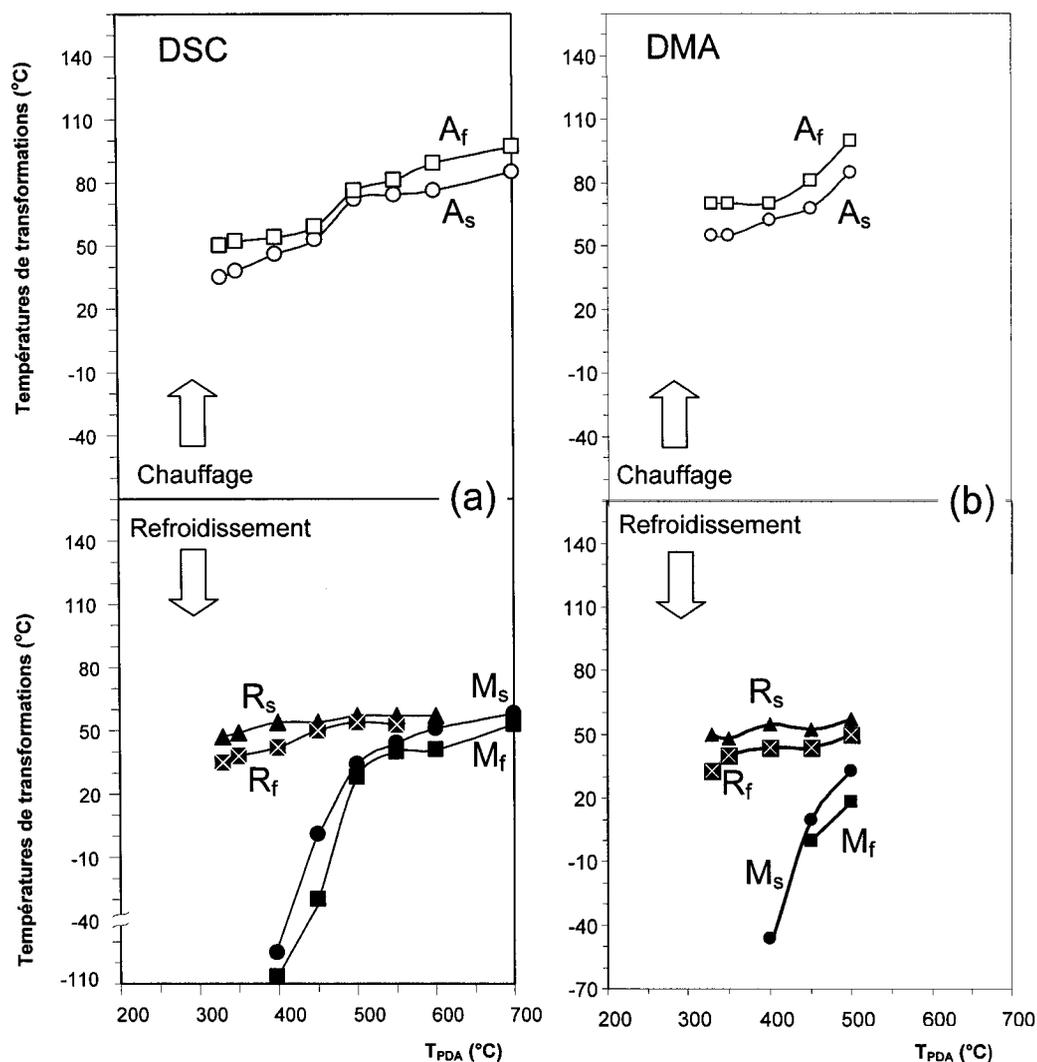


Figure 87 Évolution des températures de transformation en fonction de la température de PDA ; CW :  $e = 1.9$  pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni (a) résultats obtenus par DSC et (b) par DMA

Les principales conclusions sur les essais de DMA sont :

1. il semble que la méthode d'analyse dynamo mécanique est une bonne alternative à la méthode DSC pour détecter les températures de transformation de phase

sous contraintes. De façon générale, les valeurs des températures de transformation de l'essai de DMA ( $T_{DMA}$ ) sont relativement éloignées vers les températures plus élevées comparativement aux valeurs de  $T_{DSC}$  (de l'ordre de 10-30°C). Cela peut en partie s'expliquer par le fait qu'il y a application des forces statiques de 11 mN et dynamiques de 10 mN lors du chauffage et du refroidissement. La phase R semble avoir les mêmes températures des transformations pour les deux méthodes de mesure pour tout les taux de déformation à froid et les traitements thermiques post déformations. Donc, la température de l'existence de la phase R est moins sensible à l'application des contraintes externes [53]. L'évolution des températures de transformations suit les mêmes lois que les températures de transformations de l'essai de DSC. La méthode de DMA permet d'observer l'apparition de transformation martensitique directe à des températures plus hautes due aux forces appliquées.

2. la mesure de changement de phase par la méthode de DMA devient donc intéressante lorsqu'il permet d'utiliser deux systèmes de mesures : un ensemble de flexion trois-points ou de traction. Ainsi, lorsque la géométrie d'un échantillon ne permet pas un essai DSC (fil long et/ou de petit diamètre) ou bien qu'un échantillon est chargé mécaniquement, la méthode de DMA devient intéressante à utiliser.

## **ANNEXE 4**

**Résultats bruts des essais de déformation récupérable au chauffage en flexion sur  
les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni**

Les données brutes pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et l'alliage Ti-50.7at.%Ni obtenues suite à la déformation sévère ( $e = 1.55-1.9$ ) sont présentées sur la figure 88 et la figure 89. Les données brutes pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni et l'alliage Ti-50.7at.%Ni obtenues suite à la déformation à l'intensité faible et moyenne sont présentées sur les figure 90Figure 95. La ligne diagonale représente la limite de la déformation complètement récupérée et les flèches montrent la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ). En effet, la déformation maximale complètement récupérable est déterminée lorsque la déformation récupérée devient inférieure à la déformation induite. La déformation induite ( $\epsilon_i$ ) représente la déformation obtenue à la température  $T_d$  (suite au retour élastique) et la déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) est la déformation récupérée suite au chauffage au-dessus de la température  $A_f$ . Il a été considéré que la déformation maximale complètement récupérable ( $\epsilon_r^{\max}$ ) était atteinte lorsque la déformation non récupérée est plus petite ou égale à 0.2% (ce qui représente approximativement la marge d'erreur d'une mesure).

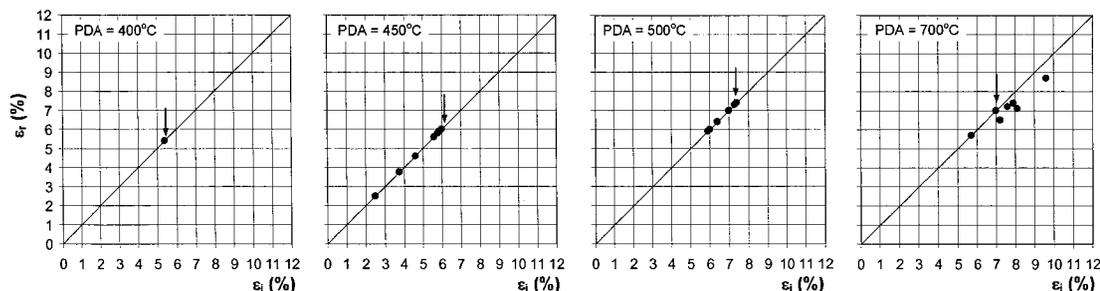


Figure 88 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW :  $e = 1.55$ ,  $T_d \approx M_s$  (les flèches indiquent l'apparition d'une déformation maximale complètement récupérable :  $\epsilon_r^{\max}$ )

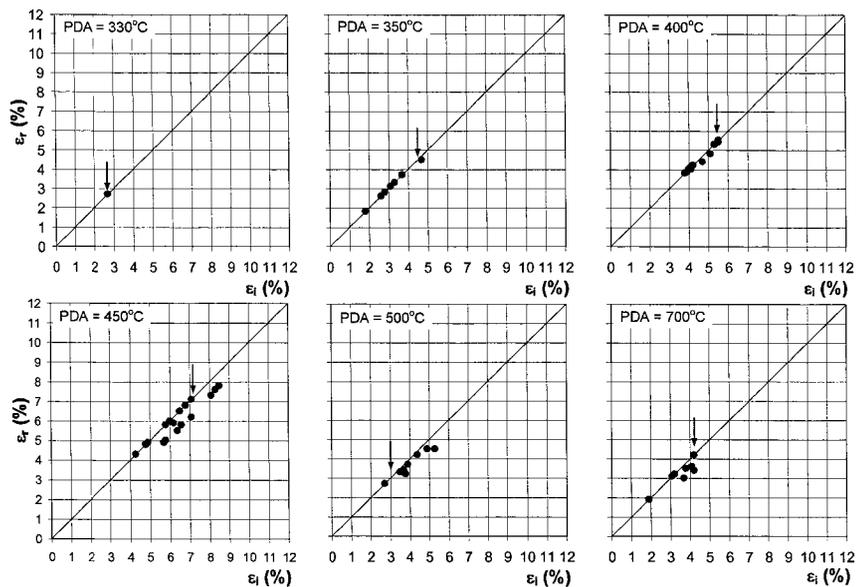


Figure 89 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW :  $e = 1.9$ ,  $T_d \approx M_s$  (les flèches indiquent l'apparition d'une déformation maximale complètement récupérable :  $\epsilon_r^{\max}$ )

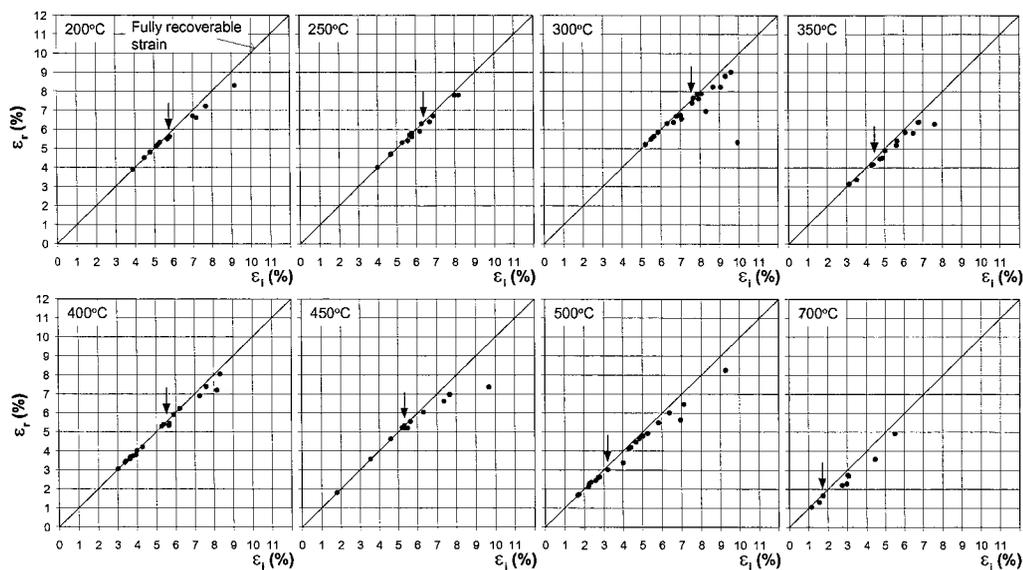


Figure 90 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW :  $e = 0.30$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

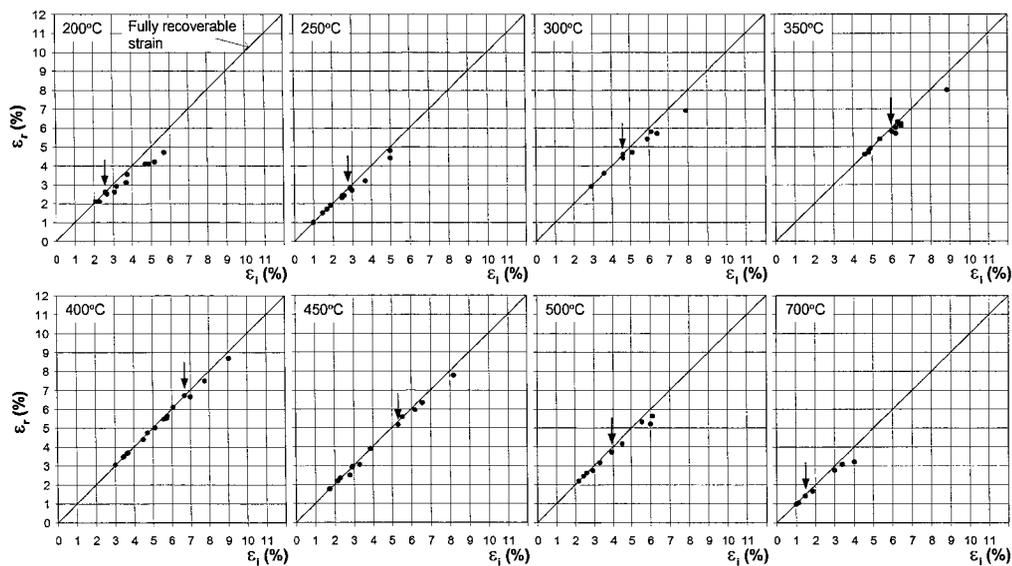


Figure 91 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW :  $e = 0.52$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

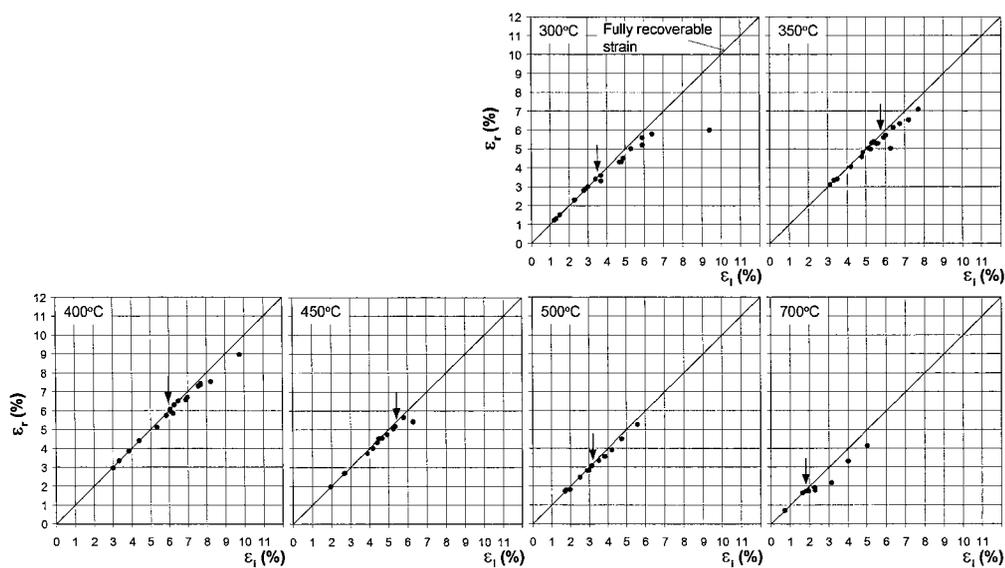


Figure 92 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni; CW :  $e = 0.88$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

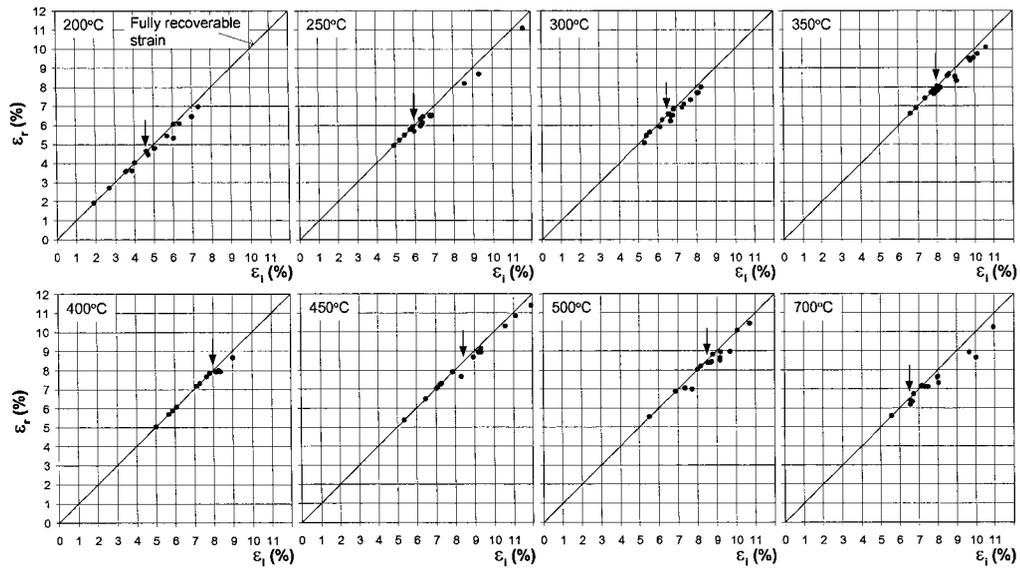


Figure 93 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW :  $e = 0.30$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

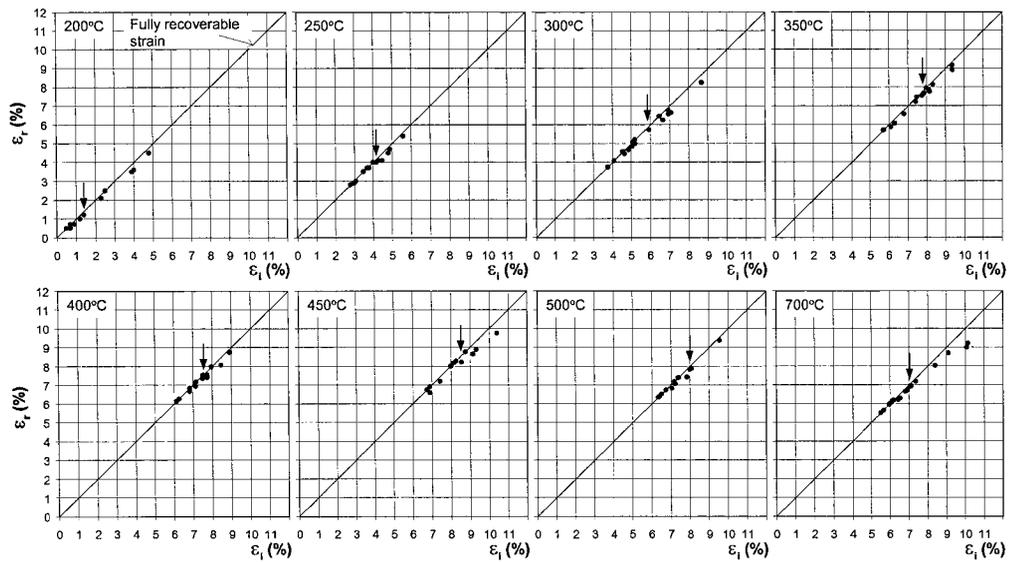


Figure 94 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW :  $0.56$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

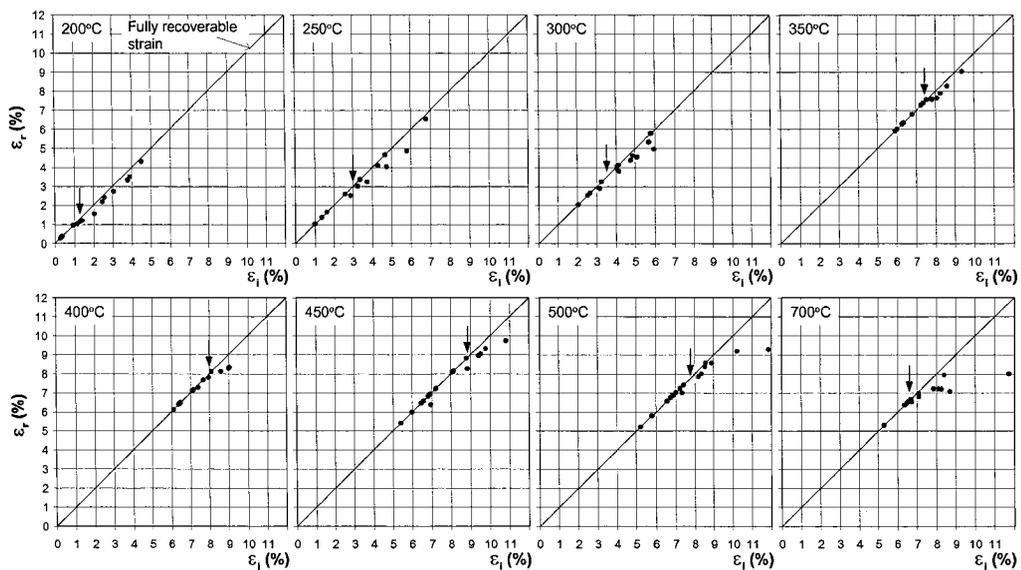


Figure 95 Déformation récupérable ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la déformation induite ( $\epsilon_i$ ) pour l'alliage Ti-50.7at.%Ni; CW :  $e = 0.77$ ,  $T_i \approx M_s$  [13]

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brailovski, V., Prokoshkin, S., Terriault, P., Trochu, F. (Ed.). (2003). *Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications*.
- [2] Koike, J., Parkin, D. M., & Nastasi, M. (1990). Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling. *Journal of Materials Research*, 5(7), 1414-1418.
- [3] Koike, J.-I., Parkin, D. M., & Nastasi, M. (1990). The role of shear instability in amorphization of cold-rolled NiTi. *Philosophical Magazine Letters*, 62(4), 257-264.
- [4] Koike, J., Parkin, D. M., & Nastasi, M. (1991, 1991//). *Amorphous phase formation in NiTi during cold rolling*. Paper presented at the Alloy Phase Stability and Design Symposium, 18-20 April 1990, San Francisco, CA, USA.
- [5] Ewert, J. C., Boehm, I., Peter, R., & Haider, F. (1997). Role of the martensite transformation for the mechanical amorphization of NiTi. *Acta Materialia*, 45(5), 2197-2206.
- [6] Nakayama, H., Tsuchiya, K., Todaka, Y., Hao, X. J., Umemoto, M., Morii, K., et al. (2003). *Partial amorphization of B2 type shape memory alloys by cold rolling*. Paper presented at the Proceedings of the 9th International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-2002), Sep 8-12 2002, Seoul, South Korea.
- [7] Nakayama, H., Tsuchiya, K., & Umemoto, M. (2001). Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 44(8-9), 1781-1785.
- [8] Nakayama, H., Tsuchiya, K., Liu, Z.-G., Umemoto, M., Morii, K., & Shimizu, T. (2001). Process of nanocrystallization and partial amorphization by cold rolling in TiNi. *Materials Transactions*, 42(9), 1987-1993.
- [9] Prokoshkin, S. D., Khmelevskaya, I. Y., Dobatkin, S. V., Trubitsyna, I. B., Tatyannin, E. V., Stolyarov, V. V., et al. (2005). Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys. *Acta Materialia*, 53(9), 2703-2714.
- [10] Sergueeva, A. V., Song, C., Valiev, R. Z., & Mukherjee, A. K. (2003). Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, A339(1-2), 159-165.

- [11] Li, Z. C., Zhao, X. K., Zhang, H., Liu, L., & Xu, Y. B. (2003). Microstructure and superelasticity of severely deformed TiNi alloy. *Materials Letters*, 57(5-6), 1086-1090.
- [12] Pushin, V. G., & Valiev, R. Z. (2003). *The nanostructured TiNi shape-memory alloys: New properties and applications*. Paper presented at the Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials, Sep 14-18 2003, Warsaw, Poland.
- [13] Demers, V. (2004). *Étude de l'influence des traitements thermomécaniques sur les propriétés des alliages à mémoire de forme Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.7at.%Ni*. École de Technologie Supérieure, Montréal.
- [14] Patoor, E., Berveiller, M. (1994). *Technologie des alliages à mémoire de forme, comportement mécanique et mise en oeuvre*. Paris: Hermès.
- [15] Ortin, J., & Planes, A. (1989). Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 37(5), 1433-1441.
- [16] Fuentes, J. M. G., Gumpel, P., & Strittmatter, J. (2002). Phase change behavior of nitinol shape memory alloys - influence of heat and thermomechanical treatments. *Advanced Engineering Materials*, 4(7), 437-451.
- [17] Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K., & Alexandrov, I. V. (2000). Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 45(2), 103-189.
- [18] Shey, J. A. (2000). *Introduction to manufacturing processes* (Third ed.). United States of America.
- [19] <http://rusnauka.narod.ru/lib/phisc/destroy/glava6html>. (Retrieved 18 juillet 2005)
- [20] Fedorov, A. A., Kolesnikova, A. L., & Ovid'ko, I. A. (2002). Grain boundary dislocation structures near triple junctions in nano- and polycrystalline materials. *Materials Physics and Mechanics*, 5(1), 49-55.
- [21] Prokoshkin, S. D., Khmelevskaya, I. Y., Brailovski, V., Trosho, F., & Turilina, V. Y. (2001). Structure and deformation diagrams of Ti-Ni alloys subjected to a low-temperature thermomechanical treatment with postdeformation heating. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 91(4), 104-112.
- [22] Masounave, J., Hamel F., Bathias, C. (Ed.). (1987). *Nouveaux matériaux métalliques et nouveaux procédés de fabrication*. Montréal: Conseil national de recherches Canada.

- [23] Valiev, R. Z., Alexandrov, I.V. (Ed.). (2000). *Nanostructured materials from severe plastic deformation*. Moscow: Logos.
- [24] Pushin, V. G., Volkova, S. B., & Matveeva, M. (1997). Structural and phase transformations in quasi-binary TiNi-TiCu alloys rapidly quenched from the melt. III. Mechanisms of crystallization. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 83(4).
- [25] Pushin, V. G., Volkova, S. V., & Matveeva, N. M. (1997). Structural and phase transformations in quasi-binary TiNi-TiCu alloys rapidly quenched from the melt. II. Alloys with mixed amorphous-crystalline structure. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 83(3).
- [26] Pushin, V. G., Volkova, S. B., Matveeva, N. M., Yurchenko, L. I., & Chistyakov, A. S. (1997). Structural and phase transformations in quasibinary alloys of TiNi-TiCu system rapidly quenched from melt. Communication 6. Martensitic transformations. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 84(4), 172-181.
- [27] Chen, J. Z., & Wu, S. K. (2001). Crystallization temperature and activation energy of rf-sputtered near-equiatomic TiNi and Ti/sub 50/Ni/sub 40/Cu/sub 10/ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3), 159-165.
- [28] Segal, V. M. (1995). Materials processing by simple shear. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, A197(2), 157-164.
- [29] Grant, D. M., Green, S. M., & Wood, J. V. (1995). The surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(3), 1045-1051.
- [30] Khmelevskaya, I. Y., Prokoshkin, S. D., Dobatkin, S. V., & Stolyarov, V. V. (2003). *Structure and properties of severely deformed Ti-Ni-based shape memory alloys*. Paper presented at the International Conference on Martensitic Transformations, Jun 10-14 2002, Espoo, Finland.
- [31] Segal, V. M. (2003). Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A*, 345(1-2), 36-46.
- [32] Segal, V. M. (1999). Equal channel angular extrusion: From macromechanics to structure formation. *Materials Science and Engineering A*, 271(1-2), 322-333.
- [33] Segal, V. M., Reznikov, V.I., Kopilov, V.I. (1994). *Structure formation in metals during plastic deformation*. Minsk: Nauka i Tehnika.

- [34] Khmelevskaya, I. Y., Trubitsyna, I. B., Prokoshkin, S. D., Dobatkin, S. V., Tatyagin, E. V., Stolyarov, V. V., et al. (2003). *Thermomechanical treatment of Ti-Ni-based shape memory alloys using severe plastic deformation*. Paper presented at the Thermec 2003 Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Jul 7-11 2003, Madrid, Spain.
- [35] Zel'dovich, V. I., Frolova, N. Y., Pilyugin, V. P., & Gundyrev, V. M. (2004). Amorphous and nanocrystalline structures obtained in titanium nickelide upon severe plastic deformation and subsequent heating. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 97(1), 55-63.
- [36] Kim, H. S. (2001). Finite element analysis of high pressure torsion processing. *Journal of Material Processing Technology*, 10(113), 617-621.
- [37] Waitz, T., & Karnthaler, H. P. (2004). Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix. *Acta Materialia*, 52(19), 5461-5469.
- [38] Pushin, V. G., Stolyarov, V. V., Valiev, R. Z., Kourov, N. I., Kuranova, N. N., Prokofiev, E. A., et al. (2002). Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation. *Annales de Chimie (Science des Materiaux)*, 27(3), 77-88.
- [39] Atzmon, M., Unruh, K. M., & Johnson, W. L. (1985). Formation and characterization of amorphous erbium-based alloys prepared by near-isothermal cold-rolling of elemental composites. *Journal of Applied Physics*, 58(10), 3865-3870.
- [40] ASTM. (2000). Standard test method for transformation temperature of nickel-titanium alloys by thermal analysis. In ASTM (Ed.), (Vol. F 2004-00, pp. 1473-1474): ASTM.
- [41] Arrigoni, M., Auricchio, F., Cacciafesta, V., Petrini, L., & Pietrabissa, R. (2001). *Mechanical characterisation of orthodontic superelastic Ni-Ti wires*. Paper presented at the 5th European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys ESOMAT'2000, Sep 4-8 2000, Villa Olmo, Como.
- [42] Tobushi, H., Lin, P. H., Tanaka, K., LExcellent, C., & Ikai, A. (1995). Deformation properties of TiNi shape memory alloy. *Journal de Physique IV (Colloque) IIIrd European Symposium on Martensitic Transformations. ESOMAT'94, 14-16 Sept. 1994*, 5(C2), 409-414.
- [43] Kajiwara, S., Ohno, S., & Honma, K. (1991). Martensitic transformations in ultra-fine particles of metals and alloys. *Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties)*, 63(4), 625-644.

- [44] Khalil Allafi, J., Ren, X., & Eggeler, G. (2002). The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 50(4), 793-803.
- [45] Lin, H. C., Wu, S. K., Chou, T. S., & Kao, H. P. (1991). The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(8), 2069-2080.
- [46] Brailovski, V., Prokoshkin, S., Khmelevskaya, I.Yu., Inaekyan, K.E., Demers, V., Dobatkin, S.V. (in press). Structure and properties of the equiatomic Ti-Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing. *Acta Materialia*.
- [47] Tan, L., & Crone, W. C. (2004). In situ TEM observation of two-step martensitic transformation in aged NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 50(6), 819-823.
- [48] Chang, S. H., Wu, S. K., & Chang, G. H. (2005). Grain size effect on multiple-stage transformations of a cold-rolled and annealed equiatomic TiNi alloy. *Scripta Materialia*, 52(12), 1341-1346.
- [49] Buschow, K. H. J. (1983). Stability and electrical transport properties of amorphous Ti<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> alloys. *Journal of Physics F (Metal Physics)*, 13(3), 563-571.
- [50] Menard, K. (1999). Dynamic mechanical analysis. *CRC Press LLC*.
- [51] Krishnan, S., Yoon, S.-H., & White, S. R. (2000). Dynamic mechanical analysis of nitinol beams. *American Society of Mechanical Engineers, Aerospace Division (Publication) AD*, 60, 13-16.
- [52] Carballo, M., Pu, Z., & Wu, K. H. (1993). *Variation of electrical resistance and the elastic modulus of shape memory alloys under different loading and temperature conditions*. Paper presented at the Proceedings of the 4th International Conference on Adaptive Structures, Nov 2-4 1993, Cologne, Ger.
- [53] Chrobak, D., & Morawiec, H. (2001). Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in plastically deformed NiTi alloy. *Scripta Materialia*, 44(5), 725-730.