

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

PAR
DEMERS, Vincent

OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES DES
ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME SUITE À L'APPLICATION
DE TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES

MONTRÉAL, LE 06 JANVIER 2009

© Vincent Demers, 2009

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

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

Mme Marie-José Nollet, professeure titulaire, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

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

M. Daniel Larouche, professeur agrégé, membre externe
Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux à l'Université Laval.

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 17 DÉCEMBRE 2008

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, j'aimerais sincèrement remercier en premier lieu, monsieur Vladimir Brailovski pour sa présence et l'encadrement constant qu'il m'a offert tout au long de ce projet. Toutes ces années passées sous sa supervision m'ont fait découvrir un homme ayant une très grande rigueur scientifique. Ses conseils ainsi que son support inconditionnel ont été la force motrice à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à remercier monsieur Patrick Terriault qui m'a donné de son temps et accueilli au sein du LAMSI. La qualité de l'environnement de recherche ainsi que la mystérieuse force qui unit tous les membres du laboratoire sont en grande partie grâce à lui.

Je tiens à remercier la professeure Marie-Josée Nollet, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse ainsi que le professeur Daniel Larouche pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie tous mes collègues de travail Yannick, Karina, Pierre-Luc, Thomas, Charles, Émeric, Jean-Sébastien, Daniel et Alexandre pour la superbe ambiance de travail régnant au laboratoire et la précieuse aide que vous m'avez accordée. 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, Serge, Patrick, Michel et Alain qui m'ont très souvent aidé à poursuivre mes essais. Un merci particulier à monsieur Prokoshkin et Andrey qui en plus de me faire découvrir un pays et une culture extraordinaire, m'ont proposé une vision de la recherche toute particulière.

Je voudrais aussi remercier ma compagne de vie Isabelle qui soutient toujours mes projets et fait en sorte que tout devienne plus agréable et facile. Tes petites attentions au quotidien m'ont permis d'atteindre mes buts professionnels tout en conciliant le travail et la famille. À mes parents que je désire remercier pour leur inconditionnel encouragement tant dans mes projets professionnels que personnels.

OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME SUITE À L'APPLICATION DE TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES

DEMERS, Vincent

RÉSUMÉ

L'objectif de ce projet est de déterminer les régimes de la mise en forme (conditions de laminage et température de traitement thermique) maximisant les propriétés fonctionnelles de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni. Ce projet est divisé en trois sujets qui sont traités chacun dans un article scientifique. Les matériaux utilisés dans le cadre de ce projet sont les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni car ils présentent généralement l'effet mémoire de forme à la température ambiante. Les échantillons sont produits par laminage à froid sous différentes conditions ($\epsilon=0.25-2$, $F_T=0.1-0.5\sigma_y$, lubrifié ou non lubrifié) suivi de traitements thermiques (PDA=200-700°C). Les spécimens sont par la suite caractérisés par : la calorimétrie différentielle à balayage, la microscopie optique, les essais de traction isotherme, microdureté, génération de contrainte et de déformation récupérable. Ces différentes techniques de mesure ont permis d'obtenir les températures de transformation de phase martensitique, l'énergie de cristallisation et de grossissement des grains, la quantité et la magnitude des microfissures induites pendant le laminage, les propriétés mécaniques et les propriétés fonctionnelles.

Dans un premier temps, différents régimes de mise en forme ont été appliqués à l'alliage Ti-Ni et la caractérisation des propriétés thermomécaniques du matériau a été effectuée. Cette étape du projet a servi à l'établissement des conditions du laminage à froid et d'un traitement thermique permettant d'affiner sa structure (taille de grains) jusqu'à l'échelle nanométrique et ainsi de maximiser ces propriétés fonctionnelles. En contrepartie, les défauts de surface induits par le laminage sévère n'ont pas permis de garantir une bonne répétitivité de ces mesures.

Par la suite, l'optimisation de la technologie de laminage à froid d'un alliage Ti-Ni a été réalisée. Le réglage des différents paramètres de laminage tels que le taux d'érouissage, la force de tension dans la bande et les conditions de lubrification ont permis de déterminer la combinaison garantissant à la fois l'atteinte d'excellentes propriétés fonctionnelles et leur répétitivité. À cette étape du projet, les essais sont réalisés seulement pour un seul cycle, ce qui ne permettait pas d'appliquer les résultats obtenus aux applications demandant un nombre significatif de cycles de sollicitation thermomécanique.

Finalement, le cyclage thermomécanique ($1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4$ cycles) de la reprise de forme (libre et sous charge) et de la génération de contrainte a été exécuté. Au meilleur des connaissances de l'auteur, ces essais procurent les toutes premières données de fatigue thermomécanique pour les matériaux Ti-Ni nanostructurés (cristallisés à partir de l'état amorphe) et complètent les données existantes pour les matériaux microcristallins et à grains ultrafins pour un nombre de cycles supérieur à $N=100$ cycles.

Au terme de ce travail, certaines conclusions ont pu être formulées. Pour tous les niveaux de déformation à froid ($e=0.25-2$), la contrainte générée ainsi que la déformation récupérable atteignent leurs valeurs maximales pour la même température de traitement thermique qui varie entre 350 et 400°C. De plus, l'augmentation de la force de tension pendant le laminage diminue les forces de laminage ainsi que la différence entre l'épaisseur réelle du produit laminé et l'épaisseur voulue, mais augmente les longueurs moyenne et maximale des microfissures induites.

Pour un cycle unique, l'utilisation d'un taux de travail à froid $e=1.5$ obtenu avec l'application d'une force de tension $F_T = 0.1\sigma_y$ ainsi que l'application d'une huile minérale à l'interface bande-rouleaux résulte en un échantillon droit, sans microfissure visible et qui après un traitement thermique à 400°C, produit un matériau nanostructuré qui manifeste des propriétés fonctionnelles presque deux fois plus grandes que le même matériau ayant une structure polygonisée ($e=0.25+400^\circ\text{C}$).

Pour des cycles répétés, les mêmes conditions de laminage sont valables mais le taux de travail à froid optimal est situé entre $e=0.75$ et $e=2$, et dépend particulièrement du mode de sollicitation, du niveau de stabilisation et du nombre de cycles à la rupture requis par l'application.

Mots-clés : Traitement thermomécanique, travail à froid, traitement thermique post-déformation, structure nanocristalline, fatigue thermomécanique.

OPTIMIZATION OF THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF SHAPE MEMORY ALLOYS AFTER THERMOMECHANICAL TREATMENTS

DEMERS, Vincent

ABSTRACT

The objective of this project is to determine the processing parameters (cold rolling conditions and annealing temperature) maximizing the functional properties of Ti-Ni shape memory alloys. This project is divided into three subjects presented into three scientific articles. The materials used in this project are Ti-50.0at.%Ni and Ti-50.26at.%Ni because they exhibit shape memory effect at room temperature. Samples are processed by cold rolling ($\epsilon=0.25-2$, $F_r=0-0.5\sigma_y$, under dry or lubricated conditions) followed by post-deformation annealing (PDA=200-700°C). The specimens are then characterized by: calorimetry, optical microscopy, tensile testing, microhardness, recovery stress and recoverable strain testing. These different techniques are used to measure the temperature range of martensitic transformation, the crystallization-grain growth energy, the number and the magnitude of microcracks induced during severe cold rolling, the mechanical and the functional properties.

Firstly, the fabrication of the Ti-Ni alloy is performed with different processing conditions and the characterization of the material is carried out to obtain its thermomechanical properties. This step established the cold rolling and thermal treatment conditions to refine the microstructure up to the nanometric scale resulting in maximum functional properties of the material. In return, the surface defects induced during severe cold working do not guarantee an acceptable repeatability of these measures.

Secondly, optimisation of the severe cold rolling processing on Ti-Ni alloy is performed. The regulation of cold rolling parameters such as thickness reduction, pulling tension applied to the strip and lubrication conditions determined the thermomechanical combination guaranteeing at the same time the higher functional properties and their reproducibility. In this stage, the experiments are realized only for a single cycle and thus, it is not possible to transpose the results for applications requiring a significant number of thermomechanical solicitations.

Finally, thermomechanical cycling ($1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4$ cycles) of the strain recovery (stress-free and under constant-stress) and the constrained recovery was performed. To the best of authors' knowledge, these experiments provide the first thermomechanical fatigue data obtained for nanostructured Ti-Ni alloy (crystallized from amorphous phase) and complete the existing data for coarse-grained and ultra-fine grained Ti-Ni materials for a number of cycle higher than $N=100$ cycles.

For all levels of cold working ($\epsilon=0.25-2$), the maxima of free recovery strain and constrained recovery stress are obtained after annealing in the 350-400°C temperature range. Moreover, increasing the pulling tension leads to a decrease in the roll force, to a closer correspondence between the rolled product thickness and the set-up thickness but increases the average and the maximum lengths of the microcracks during severe cold working.

For single-cycle, the cold rolling with a thickness reduction of $\epsilon = 1.5$ combined with the application of a pulling tension $F_T = 0.1\sigma_y$ and a lubrication with light mineral oil at strip-rolls interface result in precise and straight strips with no visible microcracks. An annealing at 400 °C (1 h) forms a nanostructured material manifesting functional properties almost twice higher than for the conventional coarse grains Ti-Ni SMA with polygonized dislocation substructure ($\epsilon = 0.3 + 400$ °C).

For multiple-cycles, same rolling parameters are valid excepted that the optimal cold worked processing is situated between $\epsilon=0.75$ and $\epsilon=2$ depending on the solicitation mode, the level of stabilization and the required number of cycle to failure.

Keywords : Thermomechanical treatment, cold working, post-deformation annealing, nanocrystalline structure, thermomechanical fatigue.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SOMMAIRE DE LA THÈSE.....	1
Problématique de la thèse.....	3
Contributions originales.....	4
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	6
1.1 Revue de la littérature.....	6
1.1.1 Choix des matériaux et facteurs influençant les propriétés des alliages à mémoire de forme.....	6
1.1.2 Notions générales sur les structures nanocristallines et amorphes.....	8
1.1.3 Procédés de fabrication permettant d'obtenir des matériaux Ti-Ni nanostructurés.....	11
1.2 Objectifs de la recherche.....	29
1.3 Méthodologie.....	31
1.4 Organisation de la thèse.....	36
CHAPITRE 2 ARTICLE #1: FUNCTIONAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TI-50.0AT.%NI ALLOYS.....	39
2.1 Abstract.....	40
2.2 Introduction.....	41
2.3 Approach Proposed.....	41
2.4 Materials and Experimental Techniques.....	43
2.5 Results Obtained and Discussion.....	45
2.5.1 DSC Testing.....	45
2.5.2 Tensile Testing.....	49
2.5.3 Recovery Strain and Stress Measurements.....	53
2.5.4 TEM study.....	56
2.6 Conclusions.....	57
2.7 Acknowledgements.....	58
2.8 References.....	58
CHAPITRE 3 ARTICLE #2: OPTIMIZATION OF THE COLD ROLLING PROCESSING FOR CONTINUOUS MANUFACTURING OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS.....	60
3.1 Abstract.....	61
3.2 Introduction.....	62
3.3 Experimental procedures.....	64
3.3.1 Equipment.....	64
3.3.2 Material and sample preparation.....	65
3.3.3 Application of the back and forward tensions.....	66
3.4 Results.....	68
3.4.1 Cold rolling parameters.....	68

3.4.2	Differential scanning calorimetry.....	70
3.4.3	Tensile and microhardness testing.....	72
3.4.4	Recovery stress.....	74
3.5	Optical microscopy.....	76
3.6	Discussion.....	78
3.7	Conclusions.....	80
3.8	Acknowledgements.....	81
3.9	References.....	81
CHAPITRE 4 ARTICLE #3: THERMOMECHANICAL FATIGUE OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS.....		83
4.1	Abstract.....	84
4.2	Introduction.....	86
4.3	Experimental procedures.....	89
4.3.1	Proposed approach.....	89
4.3.2	Materials and equipment.....	91
4.4	Methodology.....	93
4.5	Results.....	98
4.5.1	Stress-free recovery.....	98
4.5.2	Constrained recovery.....	102
4.5.3	Assisted Two-Way Shape Memory Effect (ATWSME).....	104
4.6	Discussion.....	109
4.7	Conclusion: design diagrams of the single-cycle and multiple-cycle testing.....	111
4.8	Acknowledgements.....	114
4.9	References.....	114
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		117
RECOMMANDATIONS.....		119
ANNEXE Analyse des paramètres de laminage à froid des matériaux conventionnels.....		121
BIBLIOGRAPHIE.....		128

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Comparaison des propriétés des alliages à mémoire de forme [1;8]..... 7
Tableau 1.2	Modification des propriétés des structures nanocristallines comparativement aux matériaux polycristallins conventionnels (↑ : augmentation, ↓ : diminution) 11
Tableau 1.3	Classification des méthodes de fabrication des matériaux nanostructurés (basé sur [24;30;52-57]) 12
Table 3.1	Material microstructures depending on the cold work intensity and post- deformation annealing (adapted from Brailovski et al. 2006)..... 63
Table 3.2	Calculation of the pulling tensions according to the true yield stress of the entering material 67
Table 3.3	Summary of the experimental procedure..... 68
Table 4.1	Temperatures of martensitic transformation (°C) after cold work strain (ϵ) and annealing (PDA, 1h)..... 91
Table 4.2	Stress-free recoverable strain degradation rate, Δ_{er} (%) 101
Table 4.3	Optimal processing conditions according to the number of cycles and solicitation mode ($\epsilon+400^\circ\text{C}$, 1h)..... 114

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Représentation schématique de l'enveloppe fonctionnelle d'un actionneur pour deux conditions de Mise En Forme (MEF) différentes.....	1
Figure 1.1	Températures de transformation de phase de l'alliage Ti-Ni en fonction de la teneur en nickel (recuit à 800°C puis trempé à l'eau), exemple pour les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni [1].....	7
Figure 1.2	Courbe de traction du cuivre microcristallin (recuit) et nanocristallin (écroui) à la température ambiante [30].	9
Figure 1.3	Échantillon de Ni pur pour différentes tailles de grains obtenues par électrodéposition: (a) contrainte cyclique et (b) longueur de la fissure en fonction du nombre de cycles à la rupture [34].....	10
Figure 1.4	Extrusion dans les canaux déviés (ECAP) : a) procédé conventionnel; b) procédé en continu [30;57].	13
Figure 1.5	Structures obtenues suite au procédé ECAP à 400°C (4 passes) avec l'alliage Ti-49.7at.%Ni [61].	14
Figure 1.6	Torsion à haute pression (HPT) [30].	15
Figure 1.7	Schéma de la position relative de la température de déformation plastique sévère par rapport à un alliage Ti-Ni (1) équiatomique; (2) riche en nickel.....	16
Figure 1.8	Structures et diffractogrammes suite au procédé HPT des alliages (a) Ti-50.0at.%Ni; (b-c) Ti-47.0at.%Ni-3.0at.%Fe (après N = 5 tours sous une pression de P = 4 GPa) [62].....	17
Figure 1.9	Structures et diffractogrammes suite au procédé HPT de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après N = 5 (a) P = 4 GPa; (b) P = 8 GPa [62].	18
Figure 1.10	Évolution de la microdureté d'un alliage TiNi lors du procédé HPT en fonction (a) du nombre de révolutions et (b) de la pression appliquée [62].	19
Figure 1.11	Structures et diffractogrammes de l'alliage Ti-50.3at.%Ni déformé par la méthode HPT (a) e = 6.7 ; (b) e = 7.3 [63].	20
Figure 1.12	Essais DSC de l'alliage Ti-50.3at.%Ni: structures initialement amorphes (HPT) puis cristallisées dans le calorimètre (a) e = 6.7; (b) e = 7.3 [63].	20

Figure 1.13	Structures de l'alliage Ti-50.3at.%Ni (a) HPT $e = 6.7$; (b) HPT $e = 7.3$ après un traitement thermique de cristallisation [63].	22
Figure 1.14	Déformation par laminage à froid répétitif (CR) : arrangement à quatre rouleaux.	23
Figure 1.15	Évolution de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du niveau de déformation vraie induit par le laminage et la compression uniaxiale à froid pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni [52].	24
Figure 1.16	Généralités sur l'évolution de la structure d'un alliage Ti-Ni menant à un matériau partiellement amorphe par laminage à froid (d'après [6;24;52]).	25
Figure 1.17	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) [65].	26
Figure 1.18	Évolution d'une structure initialement mixte (amorphe - nanocristalline) déformée par laminage à froid en fonction de la température de traitement thermique (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C et (d) 600°C pendant 1h [24].	27
Figure 1.19	Structures et diffractogrammes de l'alliage Ti-50.0at.%Ni déformé par la méthode laminage à froid ($e=0.3, 0.88, 1.9$) puis traité thermiquement (PDA=300-400°C) [7].	28
Figure 1.20	Représentation schématique de l'évolution de la contrainte générée et de la déformation récupérable sous chargements répétés traduisant la diminution de l'enveloppe opérationnelle d'un actionneur.	30
Figure 1.21	Système de bobinoir et dévidoir qui est utilisé sur le laminoir FENN.	32
Figure 1.22	Bancs d'essai utilisé pour les essais de traction et de contrainte générée.	34
Figure 1.23	Bancs d'essai utilisé pour les essais de déformation récupérable sous charge appliquée.	35
Figure 2.1	The entire cold work/annealing diapason of the study.	42
Figure 2.2	Experimental bench for tensile testing and recovery stress measurement.	45
Figure 2.3	DSC thermograms of Ti-50.0at.%Ni alloy after thermomechanical treatments.	47
Figure 2.4	Latent heat of transformation as a function of the annealing temperature: (a) cold-rolling: $e = 0.30$; (b) $e = 0.88$ and (c) $e = 1.90$.	48

Figure 2.5	Transformation temperatures as a function of the PDA temperature for three levels of cold work (a) $e = 0.30$; (b) $e = 0.88$ and (c) $e = 1.90$	49
Figure 2.6	Evolution of the onset stress (σ_{cr}) and the true yield stress (σ_y) as a function of the testing temperature for the Ti-50.0at.%Ni alloy processed by cold-rolling (CR) and annealing (PDA). The shaded and dashed areas represent the Superelastic Windows (SW).	51
Figure 2.7	Typical results of recovery strain (ϵ_r) testing performed with specimens subjected to a given cold work ($e = 0.30$) and variable annealing temperatures 200, 300 and 400°C (arrows indicate the maximum completely recoverable strain: $\epsilon_{r,1}^{max}$).	54
Figure 2.8	Typical recovery stress – temperature curves measured after a given thermomechanical processing ($e = 0.88 + \text{PDA } 500^\circ\text{C}$): (a) for different levels of strain (3.8, 4.7, 5.8 and 9.5%); (b) recovery stress as a function of initial strain.	54
Figure 2.9	Maxima of recovery stress and completely recoverable strain (offset of 0.2%) as functions of the annealing temperature; TEM images for the optimal annealing temperatures: (a-d) cold rolling: $e = 0.30$; (b-e) $e = 0.88$ and (c-f) $e = 1.90$	55
Figure 3.1	(a) Schematic view and (b) photograph of the combined arrangement: rolling mill and pulling tension system.	65
Figure 3.2	(a) photograph of a typical failed sample due to excessive cold rolling; (b-d) transversal views of the cold rolled sample.	66
Figure 3.3	Stress-strain curves from which the true yield stress of the material is determined according to the level of cold rolling (curves are shifted for reasons of clarity and open circles represent the yield stress, σ_y).	67
Figure 3.4	Roll force as a function of thickness reduction, pulling tension and lubrication conditions.	69
Figure 3.5	(a) DSC thermograms for different cold work strains; (b) combined enthalpy of the crystallization and grain growth phenomena and potential for nanocrystallization as a function of thickness reduction, pulling tension and lubrication conditions for Ti-50.26at%Ni (scanning rate = 50 °C/min).	71
Figure 3.6	Ultimate tensile strength (UTS*) and Vickers microhardness (HV) as a function of the thickness reduction for Ti-50.26at%Ni: (a) as cold rolled; (b) annealed at 400°C.	72

Figure 3.7	Recovery stress limit as a function of initial strain for different thickness reductions after PDA = 400 °C for Ti-50.26at%Ni.....	74
Figure 3.8	Maximum recovery stress as a function of thickness reduction after PDA = 400 °C for Ti-50.26at%Ni.....	76
Figure 3.9	Fractographies of the edge of the as cold rolled samples ($e = 1.5$ and 2) after lubricated rolling and two levels of pulling tension ($\sigma_T = 0.1$ and $0.5\sigma_y$) showing critical defects occurring during severe cold rolling ($e = 2$).....	77
Figure 3.10	(a) Average length of microcracks [a_m] and (b) average length of 10 largest microcracks [R_L] for each rolling condition after maximum thickness reduction ($e = 2$).....	78
Figure 4.1	Schematic representation of the multiple-cycle techniques to measure: (a) recoverable strain using the stress-free recovery technique; (b) recovery stress using the constrained recovery technique; (c) recoverable strain under constant stress using the ATWSME technique; and (d) these three techniques represented in the stress-strain space.....	89
Figure 4.2	Illustration of a working space built from: a) stress-free recovery, b) constrained recovery, and c) ATWSME data.....	90
Figure 4.3	Fatigue test bench configurations to measure: (a) constrained recovery and (b) ATWSME responses.....	93
Figure 4.4	Representation of the stress-free recovery response measured in (a) stress-strain and (b) strain-temperatures spaces\ after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $e=1+400^\circ\text{C}$	94
Figure 4.5	Representation of the constrained recovery response measured in (a) stress-strain and (b) stress-temperatures spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $e=1+400^\circ\text{C}$	96
Figure 4.6	Representation of the ATWSME response measured in (a) stress-strain and (b) strain-temperatures spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $e=1+400^\circ\text{C}$	97
Figure 4.7	Evolution of the initial (ϵ_i), permanent (ϵ_p), two-way (ϵ_{TW}) and recoverable (ϵ_r) strains as a function of the number of cycles for Ti-50.26at%Ni after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ treatments.....	99

Figure 4.8	(a) recoverable strain [ϵ_r]; (b) two-way shape memory effect strain [ϵ_{TW}]; (c) transformation yield stress [σ_{tr}] and (d) strain hardening coefficient at the plateau stage [K] as a function of the number of cycles after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	100
Figure 4.9	Evolution of the recovery stress as a function of the number of cycles for Ti-50.26at%Ni after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$	102
Figure 4.10	Fatigue curves using constrained recovery technique after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	103
Figure 4.11	(a) heating temperature and (b) recovery stress degradation rate as a function of recovery stress at failure obtained with constrained recovery technique after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	104
Figure 4.12	Evolution of the austenitic (ϵ_A) and martensitic (ϵ_M) strains as a function of the number of cycles for different recoverable strains ($\epsilon_r = 0.75-4.5\%$) for Ti-50.26at%Ni after $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$	106
Figure 4.13	ATWSME fatigue curves after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	107
Figure 4.14	(a) heating temperature shifting [T°] and (b) ATWSME recovery strain degradation rate [$\Delta\epsilon_M$] as a function of recoverable strain [ϵ_r] and (c) mechanical work obtained with the ATWSME technique after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	108
Figure 4.15	Design diagrams built from: stress-free recovery, constrained recovery and ATWSME data after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.	112

LISTE DES ABRÉVIATIONS PRINCIPALES

AMF	Alliage à mémoire de forme
Ti-Ni	Alliage titane-nickel
ϵ	Taux de travail à froid vrai [$\epsilon = \ln(h_0/h_i)$]
PDA	Traitement thermique post déformation (<i>Post-deformation annealing</i>)
TRMT	Plage des températures de transformation (<i>Temperature range of martensitic transformation</i>)
HPT	Torsion à haute pression (<i>High pressure torsion</i>)
ECAP	Extrusion dans les canaux déviés (<i>Equal Channel Angular Pressing</i>)
CR	Laminage à froid répétitif (<i>Cold rolling</i>)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
A_s, A_f	Températures austénitique, début et fin de transformation (°C)
M_s, M_f	Températures martensitique, début et fin de transformation (°C)
R_s, R_f	Températures phase R, début et fin de transformation (°C)
ϵ_i	Déformation initiale (%)
ϵ_r	Déformation récupérable (%)
σ_r	Contrainte générée (MPa)
σ_y	Limite d'écoulement (MPa)
UTS	Résistance mécanique (MPa)
σ_{cr}	Contrainte du plateau de transformation ou de réorientation de la martensite (MPa)
T_d	Température de déformation (°C)
MEF	Mise en forme

SOMMAIRE DE LA THÈSE

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 à l'aide d'un chargement thermique et/ou mécanique. Ainsi, les AMF représentent une catégorie de matériaux possédant des propriétés fonctionnelles exceptionnelles dont la récupération de grandes déformations et la génération de force au chauffage [1:2]. Grâce aux propriétés reliées à la mémoire de forme, les alliages Ti-Ni peuvent s'implanter dans des dispositifs tels que les composites actifs (aéronautique), les endoprothèses cardiovasculaires (biomédical) et les actionneurs mécaniques (contrôle).

Plus spécifiquement, les performances d'un actionneur sont habituellement déterminées par la course et la force pouvant être produites par le dispositif. La figure 1.1 schématise deux enveloppes de performance du même alliage à mémoire de forme mais dont les conditions de la mise en forme sont différentes (MEF #1 vs MEF #2). Pour un matériau donné, les essais de génération de contrainte (F_{\max} lorsque $\delta = 0$) et de déformation récupérable (δ_{\max} pour $F = 0$) permettent de définir l'enveloppe fonctionnelle pour un actionneur.

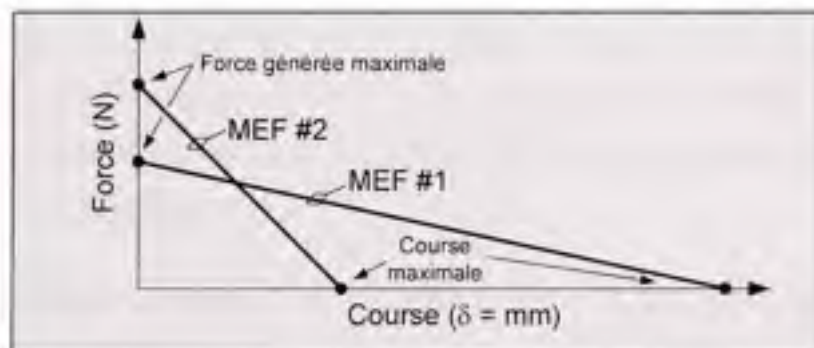


Figure 1.1 Représentation schématique de l'enveloppe fonctionnelle d'un actionneur pour deux conditions de Mise En Forme (MEF) différentes.

Pour un besoin d'activation donné, la capacité de générer une force et une course dépend essentiellement de la composition chimique et des conditions de mise en forme du matériau. L'optimisation des capacités d'activation d'un dispositif passe par l'augmentation de la

contrainte générée et de la déformation récupérable qui se traduit par la maximisation de la densité du travail généré.

Il a été démontré que les méthodes de traitements thermomécaniques classiques augmentent les propriétés fonctionnelles des AMF [1]. Par contre, presque toutes les ressources offertes par ces méthodes semblent jusqu'ici avoir été complètement exploitées et la technologie classique n'offre plus beaucoup de place à l'amélioration significative des propriétés de ces alliages. D'autre part, les matériaux nanostructurés ont suscité un intérêt considérable ces dernières années à cause de leurs propriétés mécaniques uniques, qui combinent généralement une résistance mécanique élevée avec une ductilité du matériau élevée [3]. Il est donc tout à fait logique que cet intérêt soit transposé aux alliages à mémoire de forme et que les matériaux nanostructurés constituent une avenue prometteuse à l'amélioration des propriétés fonctionnelles de ces alliages.

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de structures ultrafines à partir de matériaux à l'état solide, liquide ou gazeux. Le développement des méthodologies d'obtention de ces structures est en plein essor et les dernières tendances semblent converger vers l'obtention de matériaux nanocristallins par déformation plastique sévère suivie d'un traitement thermique. En plus d'être relativement simple, ce traitement thermomécanique permet d'amorphiser le matériau en phase solide puis de cristalliser cette phase amorphe pour obtenir des grains nanométriques. L'amorphisation en phase solide n'induit pas de porosité ou d'oxyde et ne change pas la composition chimique du matériau, produisant ainsi, après cristallisation, une structure nanocristalline de qualité [4].

Le principal problème émergeant de la déformation plastique sévère pour obtenir une structure amorphe réside dans la nécessité de garantir des niveaux de déformations extrêmement élevés (déformation logarithmique allant jusqu'à $e = 7$). Ces niveaux de déformation requièrent l'utilisation de procédés spéciaux tels la torsion à haute pression (disque mince $\approx \varnothing 10\text{mm}$) et l'extrusion dans les canaux déviés (billette $\approx \varnothing 20\text{ mm}$ et $L \approx 100\text{ mm}$) qui, par la géométrie des produits finis, limitent les possibilités de l'utilisation industrielle ou commerciale de dispositifs en alliage à mémoire de forme. Le laminage

répétitif des alliages Ti-Ni provoque l'amorphisation partielle de la structure qui, après un traitement thermique, résulte en une structure nanocristalline stable et relativement homogène [5;6].

Aussi, l'étude réalisée par Brailovski et al. [7] a révélé que pour un alliage Ti-Ni, la structure formée après un laminage à froid et un traitement thermique à 400°C peut être une sous-structure de dislocations, une structure nanocristalline ou bien un mélange des deux. Ayant couvert toute la plage thermomécanique de ce matériau, ces analyses microstructurales constituent le point de départ de cette thèse et montrent que le procédé de laminage à froid offre une alternative intéressante afin d'obtenir des échantillons Ti-Ni nanostructurés dont la forme allongée est particulièrement adaptée aux actionneurs mécaniques.

Problématique de la thèse

Premièrement, il est impératif d'établir les liens existant entre les structures obtenues lors des études précédentes [7] et les propriétés mécaniques et fonctionnelles des alliages Ti-Ni. La caractérisation systématique n'ayant pas été effectuée sur ces alliages, on ne connaît pas bien encore le comportement général des différentes structures formées (température de transformation, contrainte du plateau de transformation, résistance du matériau, contrainte générée et déformation récupérable) et des possibles gains ou limitations obtenus avec les alliages à mémoire de forme nanostructurés.

Deuxièmement, bien que la production d'échantillons nanostructurés semble générer des gains importants au niveau des propriétés fonctionnelles intrinsèques, on obtient une reproductibilité médiocre des mesures. Le procédé de laminage à froid sévère produit des microfissures sur les bords des bandes laminées qui peuvent rendre ces matériaux nanostructurés inutilisables pour une quelconque application d'actionnement mécanique. L'étude de l'influence des différents paramètres de laminage sur les propriétés microscopiques et macroscopiques ne semble pas avoir été réalisée pour ces alliages. De plus, les différentes propriétés fonctionnelles de ces échantillons nanostructurés ont été recueillies pour un seul cycle.

Troisièmement, l'étude des propriétés en fatigue telles que la stabilité des propriétés mémoire de forme et le nombre de cycles à la rupture pendant le cyclage thermomécanique de la reprise de forme (libre et sous charge) et de la génération de contrainte n'ont jamais été effectuée pour un alliage Ti-Ni nanostructuré. Pour les matériaux Ti-Ni microcristallins et à grains ultrafins, ces mêmes données de fatigue ont été obtenues seulement pour un nombre de cycles limité ($N < 100$ cycles).

Contributions originales

Le développement d'une nouvelle technologie combinant le laminage à froid sévère et le traitement thermique post déformation permet d'obtenir des matériaux Ti-Ni nanostructurés dont la valeur de la déformation récupérable et de la contrainte générée pour un cycle unique est significativement augmentée par rapport aux matériaux Ti-Ni microcristallins conventionnels. L'originalité des travaux de cette thèse réside dans les trois volets suivants :

Premièrement, la caractérisation systématique du matériau a été effectuée. Cette caractérisation préliminaire des échantillons ayant subi une large gamme de traitement thermomécanique a permis de déterminer la valeur de la température de traitement thermique maximisant la déformation récupérable et la contrainte générée ainsi que de montrer les liens existant entre les structures obtenues lors d'une étude précédente et les propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles.

Deuxièmement, l'optimisation de la technologie de laminage à froid a été réalisée. La fabrication et la mise en œuvre d'un système d'application d'une force de tension dans la bande pendant le laminage a permis de régulariser le procédé et d'obtenir les conditions de laminage à froid optimales produisant, après le traitement thermique, un matériau Ti-Ni nanostructuré pour lequel il est possible de fabriquer de manière reproductible des échantillons droits et sans microfissures.

Troisièmement, l'étude de la fatigue thermomécanique a été exécutée. Les échantillons ont été sollicités de façon répétée au moins jusqu'à 10 000 cycles selon les trois modes suivants : 1) déformation récupérable sous charge nulle, 2) génération de contrainte et 3) déformation

récupérable sous charge constante. Pour le matériau Ti-Ni nanostructuré, les données de fatigue thermomécanique ont été obtenues pour la première fois dans le cadre de ce travail. De plus, l'évolution des propriétés des différentes structures formées a permis d'évaluer le niveau de stabilisation des propriétés mémoire de forme ainsi que le nombre de cycles à la rupture pour des nombres de cycles représentant l'utilisation réelle de l'alliage. Les données des essais de fatigue obtenues avec les trois modes de sollicitation ont également permis de construire les enveloppes fonctionnelles d'un alliage Ti-Ni simplifiant considérablement le choix du taux de laminage à utiliser dans le cas d'une situation réelle d'actionnement mécanique.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette section présente une revue de la littérature générale des différents sujets n'ayant pas été traités formellement dans chacun des articles de cette étude (chapitres 2 à 4) mais qui néanmoins, permet d'introduire certaines notions complémentaires et d'avoir une meilleure compréhension de la problématique soulevée dans ce projet. Par la suite, les objectifs de la recherche sont établis et la méthodologie expérimentale employée est décrite. En terminant, une brève description de l'organisation de la thèse est effectuée.

1.1 Revue de la littérature

Dans un premier temps, le choix des matériaux ainsi que les facteurs influençant les propriétés des alliages à mémoire de forme sont traités. Par la suite, une introduction des notions générales sur les structures nanocristallines et des procédés de fabrication permettant d'obtenir ces structures est effectuée. En terminant, différents résultats sur l'obtention d'une structure nanocristalline dans les alliages Ti-Ni sont présentés.

1.1.1 Choix des matériaux et facteurs influençant les propriétés des alliages à mémoire de forme

Le choix des matériaux utilisés dans le cadre de ce projet s'est arrêté sur les alliages à base de Ti-Ni à cause de leurs meilleures déformation récupérable, contrainte générée et tenue en fatigue comparativement aux alliages à base de Cu (tableau 1.1).

Tableau 1.1

Comparaison des propriétés des alliages à mémoire de forme [1;8]

Propriétés		Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Ti-Ni
Hystérésis [°C]	$A_s - M_s$	10-25	15-20	20-40
Déformation récupérable maximale [%]	ε_f^{\max}	4-6	4-5	6-8
Contrainte critique [MPa]	σ_{cr}^M	75-80	130	50-150
	σ_{cr}^A	150-300	150-300	150-600
Résistance mécanique [MPa]	σ_{UTS}	600-800	500-800	800-1800
Contrainte générée [MPa]	σ_{gen}	550-650	300-400	300-1500
Résistance en fatigue		↓	↓	↑

De façon générale, les propriétés des AMF varient en fonction : 1) de la composition chimique de l'alliage, 2) du niveau de déformation à froid, 3) de la température et du temps de traitement thermique, 4) de la température d'essai, 5) de la déformation initiale de l'échantillon et 6) du cyclage thermique et mécanique [9-23]. Plus spécifiquement, les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni ont été sélectionnés car ils manifestent généralement l'effet mémoire de forme à température ambiante. La figure 1.1 présente la façon d'estimer les températures de transformation en fonction de la teneur en nickel d'un alliage binaire Ti-Ni.

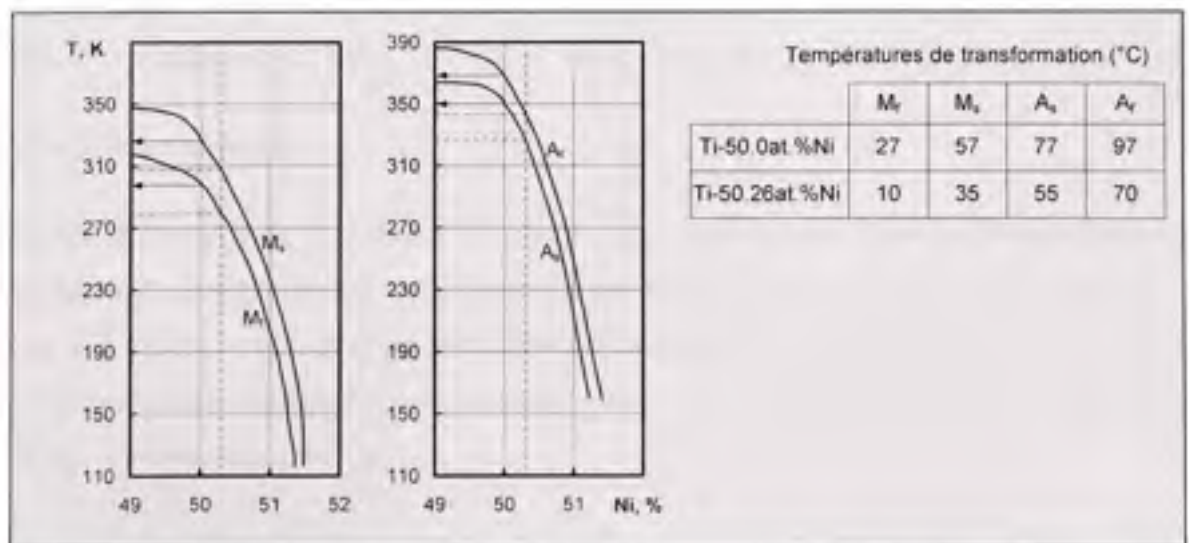


Figure 1.1 Températures de transformation de phase de l'alliage Ti-Ni en fonction de la teneur en nickel (recuit à 800°C puis trempé à l'eau), exemple pour les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni [1].

Il a été récemment démontré qu'à la suite d'un traitement thermique, les alliages Ti-Ni partiellement amorphisés résultaient en une structure nanocristalline stable et homogène caractérisée par d'importantes propriétés mécaniques [24;25]. Aussi, les valeurs de la déformation récupérable et de la contrainte générée correspondantes à ces structures fines sont significativement augmentées, comparativement à ces mêmes alliages ayant subi un traitement thermomécanique conventionnel [26]. Les sections suivantes présentent les notions et les méthodes d'amorphisation et de nanocristallisation.

1.1.2 Notions générales sur les structures nanocristallines et amorphes

Les matériaux nanocristallins sont des polycristaux (une ou plusieurs phases) caractérisés par des tailles de grains généralement inférieures à 100 nanomètres. Ces derniers se caractérisent donc par une fraction volumique importante de joints de grains ce qui modifie appréciablement les propriétés physico-mécaniques comparativement aux matériaux polycristallins conventionnels. L'idée même de générer une nouvelle classe de matériau où plus de la moitié des atomes du matériau se retrouvent aux joints de grain a été proposée pour la première fois par H. Gleiter en 1981. Les matériaux nanocristallins peuvent démontrer une augmentation de la résistance mécanique tout en conservant une ductilité relativement élevée [27-29]. Cette section synthétise donc l'influence de la structure nanocristalline des matériaux métalliques sur leurs principales propriétés fonctionnelles (basée sur [4;27;30;31]).

Propriétés mécaniques

La limite d'écoulement et la ductilité sont deux paramètres interreliés permettant d'évaluer l'amélioration des propriétés mécaniques d'une structure nanocristalline. Par exemple, la figure 1.2 montre qu'en plus de démontrer une propriété de plastification idéale, la limite d'écoulement ainsi que l'énergie à la rupture de la structure nanocristalline est supérieure à celle du même matériau recuit.

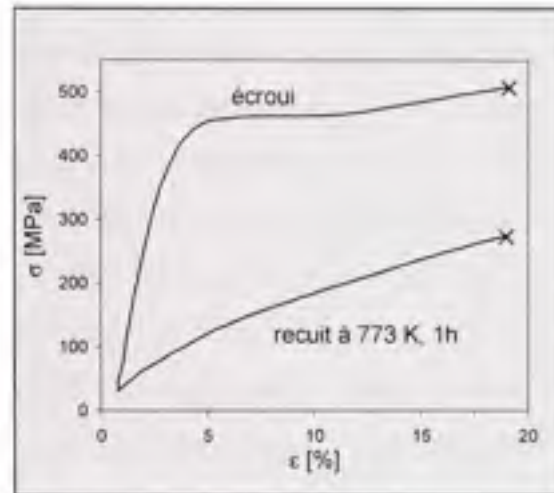


Figure 1.2 Courbe de traction du cuivre microcristallin (recuit) et nanocristallin (écroui) à la température ambiante [30].

Pour les matériaux conventionnels, la relation de Hall-Petch permet d'évaluer la limite d'écoulement en fonction de la taille des grains. Pour les matériaux nanocristallisés à partir d'une phase amorphe, la relation de Hall-Petch ne fonctionne plus car la petite dimension du grain empêche la formation d'un réseau de dislocations à l'intérieur même du grain. Ceci fait en sorte que l'intérieur des grains est, pour ainsi dire, exempt de dislocations. Ainsi, une analyse plus détaillée montre que le mécanisme de déformation peut être différent pour les matériaux nanocristallins. Pour ces structures, la grande quantité d'énergie contenue aux interfaces ainsi que l'espace insuffisant à la création d'un réseau de dislocations dans les grains favorisent plutôt le glissement des joints de grain (plutôt que le glissement des dislocations) comme principal mécanisme de la déformation. Ceci mène généralement à la combinaison anormale de la résistance à la traction et la ductilité élevées. Ce résultat est très important et montre que la taille des grains, mais aussi la densité de défauts à l'intérieur des grains sont importantes à la détermination des propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés.

Vie en fatigue

L'amélioration importante des propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins permet d'espérer que la vie en fatigue de ces matériaux soit augmentée aussi. Pour les matériaux

microcristallins conventionnels, l'affinement de la taille des grains représente une opportunité par laquelle la résistance ainsi que la ténacité du matériau peuvent être augmentées [32]. Comparativement aux matériaux microcristallins, la limite d'endurance de certains matériaux à grains ultrafins et nanostructurés se trouve améliorée (visualisé pendant un essai S-N : figure 1.3a) [33] tandis que plusieurs auteurs sont unanimes pour dire que la tolérance à l'entaille est drastiquement diminuée. Cet effet négatif est reflété par une diminution du facteur d'intensité de contrainte seuil (ΔK_{th}) et une augmentation de la vitesse de fissuration (da/dN) représentée par la pente de chacune des courbes sur la figure 1.3b [34;35]. De façon générale, cet effet s'explique par la germination et croissance des fissures aux jonctions triples des joints de grains qui sont maintenant en plus grande quantité. On peut donc dire que les propriétés en fatigue des matériaux nanostructurés peuvent être plus hautes que celles obtenues avec le même matériau microcristallin tant et aussi longtemps qu'il n'y a pas de défauts internes ou externes.

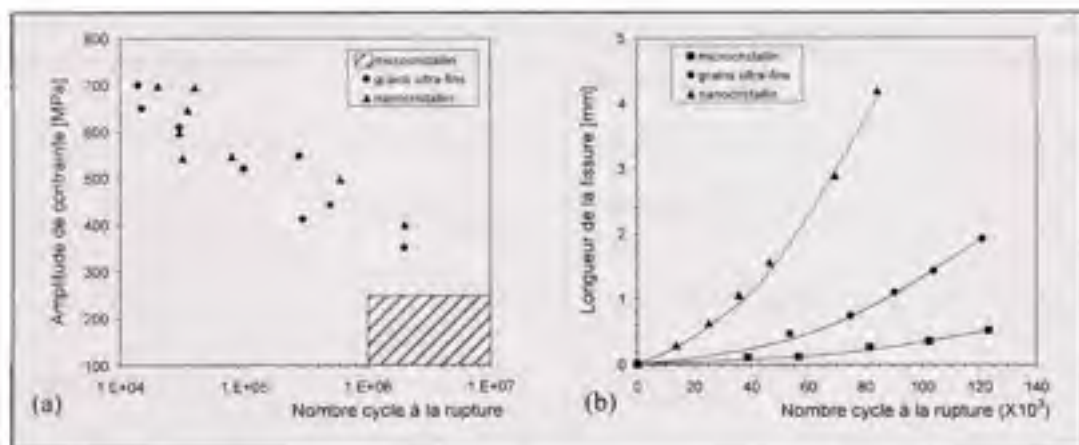


Figure 1.3 Échantillon de Ni pur pour différentes tailles de grains obtenues par électrodéposition: (a) contrainte cyclique et (b) longueur de la fissure en fonction du nombre de cycles à la rupture [34].

L'augmentation de la limite d'endurance représente un avantage important des matériaux nanostructurés. Toutefois, la faible résistance à l'entaille peut limiter leur utilisation en fatigue. On peut donc voir apparaître la notion d'optimisation entre la quantité d'interfaces jouant le rôle de barrière à l'initiation des fissures et le nombre de jonctions triples augmentant la vitesse de propagation des fissures dans le matériau.

Autres propriétés

La grande fraction volumique d'atomes se trouvant aux joints de grain fait en sorte que des paramètres tels que la résistivité électrique, la densité et la chaleur spécifique des structures nanocristallines sont significativement modifiés par rapport aux structures microcristallines. Le tableau 1.2, présente un résumé des différentes propriétés modifiées par l'obtention d'une structure nanocristalline. Ces valeurs sont intéressantes comme données fondamentales mais elles peuvent aussi être utilisées comme mesures indirectes caractérisant une nanostructure.

Tableau 1.2

Modification des propriétés des structures nanocristallines comparativement aux matériaux polycristallins conventionnels (↑ : augmentation, ↓ : diminution)

Propriétés	Références	Propriétés	Références
Limite d'écoulement [R_c]	↑ [36-39]	Facteur seuil d'intensité de contrainte [ΔK_{Ic}]	↓ [33;40-42]
Résistance mécanique [R_m]	↑ [36-39]	Ténacité	↑↓** [43], [44]
Microdureté [HV]	↑ [45-48]	Résistivité électrique [ρ_{elec}]	↑ [49;50]
Ductilité [A%]	↓* [36-39]	Chaleur spécifique [Cp]	↑ [46;51]
Limite d'endurance [σ_c]	↑↓** [36-39]	Coefficient d'expansion thermique [α]	↑ [51]

* : Même si cette valeur diminue, elle demeure relativement élevée.

** : Résultats divergents.

1.1.3 Procédés de fabrication permettant d'obtenir des matériaux Ti-Ni nanostructurés

Ces dernières années, les chercheurs ont développé un intérêt particulier pour les nanomatériaux développant ainsi plusieurs méthodes d'obtention de structures ultrafines à partir de métaux en phase solide, liquide ou gazeuse. Les principales classes de méthodes de fabrication permettant d'obtenir les matériaux nanostructurés sont : (a) la déformation

plastique sévère de métaux à l'état massif, (b) la technologie de couches minces et (c) la solidification rapide (tableau 1.3).

Tableau 1.3

Classification des méthodes de fabrication des matériaux nanostructurés (basé sur [24;30;52-57])

	Classes de procédés	Principales méthodes
(a)	Déformation plastique sévère suivie d'une nanocristallisation contrôlée à partir de l'état amorphe	Déformation par torsion à haute pression (HPT) Extrusion dans les canaux déviés (ECAP) Extrusion hydrostatique (HE) Compression et forgeage uniaxe répétitif (CCDC) Laminage à froid répétitif (CR) Déformation sous presse cannelée (CGP) Ondulation répétitive (RCS) Flexion cyclique en continu Grenaillage
(b)	Technologie de couches minces	Déposition en phase gazeuse : i) Métallisation sous vide par pulvérisation cathodique ii) Formage par pulvérisation Électrodéposition
(c)	Solidification rapide ($t = 10^6$ °C/sec.)	Production de ruban sur roue tournante Production de poudre par atomisation ou électroérosion

La méthode de déformation plastique sévère (DPS) permet de fabriquer des matériaux métalliques nanocristallins à l'état massif exempt de porosité et d'impureté. Ces dernières années, beaucoup d'études semblent converger vers l'idée de développer les nanostructures à partir d'une phase complètement ou partiellement amorphe. De plus, la tendance générale s'oriente vers l'amorphisation des matériaux par la méthode de la déformation plastique sévère à l'état massif. En d'autres mots, il est possible d'obtenir des matériaux nanocristallins par la succession d'un traitement mécanique (amorphisation) puis d'un traitement thermique (nanocristallisation). Les principaux avantages de ce traitement thermomécanique sont que l'amorphisation en phase solide n'induit pas de porosité ou d'oxyde et ne change pas la composition chimique du matériau. De plus, la nanocristallisation est simple à contrôler

(température et temps) et à mettre en œuvre (four standard). Finalement, il est possible de produire des échantillons nonacristallins de forme régulière telle que les rubans, fils et certains échantillons massifs. Pour ces raisons, les méthodes de déformation plastique sévère des alliages Ti-Ni les plus fréquemment utilisées sont : l'extrusion dans les canaux déviés (ECAP), la torsion à haute pression (HPT) et le laminage à froid multi-passes (CR).

Extrusion dans les canaux déviés (Equal Channel Angular Pressing : ECAP)

L'extrusion dans les canaux déviés (ECAP) est une technique de travail à froid ou à chaud permettant d'atteindre de très grandes déformations sans rupture [53;58;59]. Tel que présenté à la figure 1.4, l'extrusion dans les canaux déviés permet de déformer un matériau par cisaillement sans en changer les dimensions initiales de la billette de section ronde ou carrée. Les deux canaux d'égales sections forment un angle ($90-120^\circ$) qui permet le cisaillement du matériau. Le principal avantage de la méthode ECAP est l'obtention de produits massifs à grains fins de grandes dimensions tels que des billettes avec un diamètre de 16-20 mm et une longueur de 70-100 mm. Le procédé peut être mis en œuvre en continu (figure 1.4b).

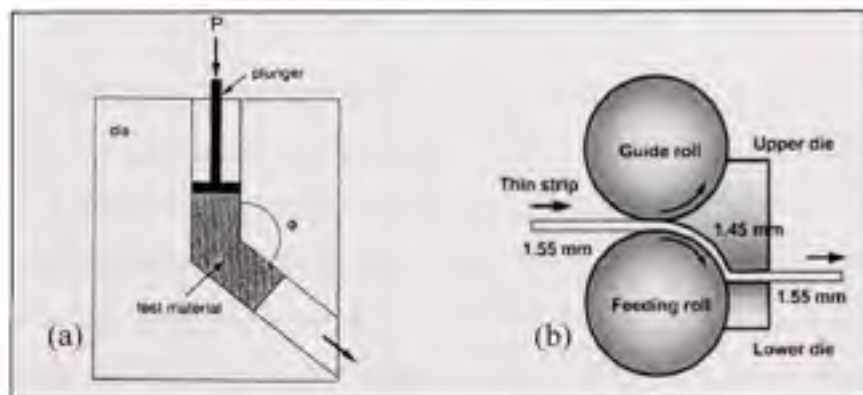


Figure 1.4 Extrusion dans les canaux déviés (ECAP) :
a) procédé conventionnel; b) procédé en continu [30;57].

Pour l'alliage Ti-Ni, il n'est pas possible de le déformer par ECAP à la température ambiante faisant en sorte qu'il n'est pas possible d'amorphiser la structure. La figure 1.5 montre que cette méthode produit plutôt une structure ultrafine avec des tailles de grains variant entre 100-300 nm en fonction de la température utilisée. D'autres résultats obtenus sur un alliage

équiatomique confirment l'obtention d'une structure submicrocristalline (200-500 nm) dans laquelle les grains et sous-grains contiennent une grande densité de dislocations [29;60].

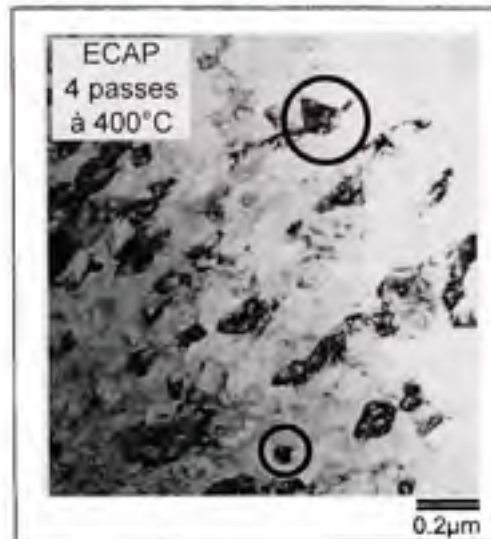


Figure 1.5 Structures obtenues suite au procédé ECAP à 400°C (4 passes) avec l'alliage Ti-49.7at.%Ni [61].

Torsion à haute pression (High Pressure Torsion : HPT)

La technique de torsion à haute pression (HPT) est la méthode de déformation plastique sévère produisant les plus grandes déformations [30]. La figure 1.6 présente un schéma de cette technique. L'échantillon en forme de disque est déposé entre le plongeur et la matrice. Ce dernier est déformé sous l'action d'une pression (de l'ordre de 6 GPa) et d'un cisaillement en rotation. La nature dimensionnelle des échantillons (disques de 3-10 mm de diamètre et une épaisseur de 0,2-0,6 mm) et l'évolution de la déformation le long du rayon de l'échantillon font en sorte que cette technique est utilisée seulement en laboratoire.

Toutefois pour les alliages Ti-Ni, cette technique permet d'étudier relativement facilement l'évolution de la structure et des propriétés des matériaux sous différentes conditions de déformation. L'étude de la structure finale des alliages Ti-Ni obtenue par le procédé HPT est relativement bien documentée au niveau de l'influence : a) de l'état de phase du matériau, b) de la pression appliquée, c) du niveau de déformation plastique et d) du traitement thermique

sur la structure finale. Les conclusions obtenues avec le procédé HPT serviront de bases à la mise en œuvre du laminage sévère.

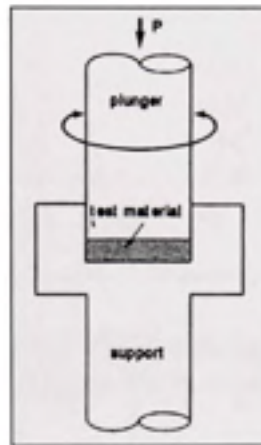


Figure 1.6 Torsion à haute pression (HPT) [30].

a) Influence de l'état de phase du matériau

Pendant le procédé HPT, l'étude microstructurale montre que la structure évolue en créant une sous-structure de dislocations pour ensuite former des grains ultrafins diminuant jusqu'à une taille nanométrique pour finalement créer une structure amorphe [60;62]. La tendance à former la structure nanocristalline et amorphe dépend de la position relative de la température de transformation M_s et de la température de la déformation (T_d). La figure 1.7 schématise cette position relative pour un alliage Ti-Ni equiatomique et un autre riche en nickel.

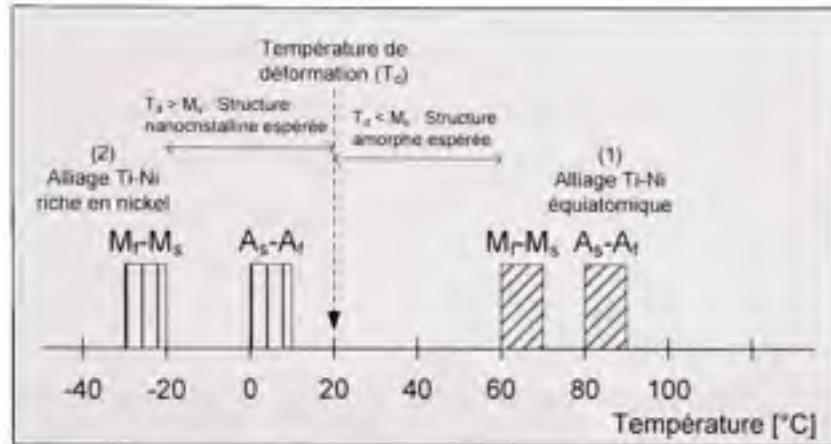


Figure 1.7 Schéma de la position relative de la température de déformation plastique sévère par rapport à un alliage Ti-Ni (1) équiatomique; (2) riche en nickel.

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 ainsi que de l'augmentation de la mobilité et de l'annihilation des dislocations [52;62]. Ces facteurs provoquent la formation d'une structure ultrafine et une sous-structure de dislocations. À l'inverse, la diminution de la température de déformation augmente la résistance à la déformation plastique du réseau cristallin par glissement des dislocations. L'augmentation de l'énergie requise pour la déformation subséquente est transformée en énergie disponible à l'amorphisation. En d'autres mots, c'est comme s'il était plus facile pour la structure de s'amorphiser que de permettre le mouvement des dislocations [62]. On peut donc retenir que la diminution de la température de déformation sous la température M_s améliore la capacité d'amorphisation de la structure. De plus, les grandes déformations en compression conduisent à la diminution rapide de la température de transformation M_s . Ce décalage augmente donc l'écart entre la température de déformation et la température M_s . En d'autres mots, plus on augmente le niveau de déformation, plus on est susceptible de déformer la phase austénitique qui a moins tendance à former une structure amorphe.

La tendance à former une structure amorphe par déformation plastique sévère peut donc être qualifiée de bonne lorsque $T_d < M_s$ et de médiocre, lorsque $T_d > A_f$. De ce fait, la tendance à former une structure amorphe est différente en fonction de l'alliage. Par exemple, la figure

1.8 a et b montre que la structure complètement amorphe peut être obtenue pour un alliage Ti-50.0at.%Ni car $T_d=20^\circ\text{C} < M_s$, tandis qu'une structure mixte amorphe et nanocristalline est produite pour l'alliage Ti-47at.%Ni-3at.%Fe car $T_d=20^\circ\text{C} > M_s$. Pour ce même alliage (figure 1.8 b et c), la structure complètement amorphe est obtenue lorsque la température de déformation est abaissée sous la valeur de la température M_s .

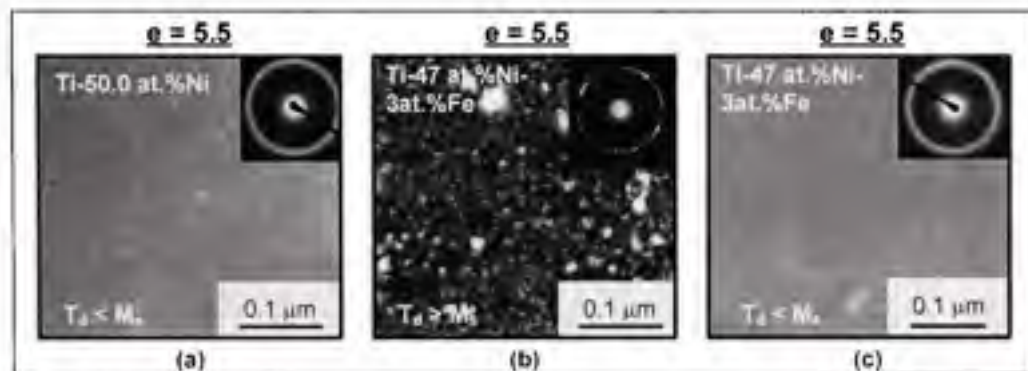


Figure 1.8 Structures et diffractogrammes suite au procédé HPT des alliages (a) Ti-50.0at.%Ni; (b-c) Ti-47.0at.%Ni-3.0at.%Fe (après N = 5 tours sous une pression de P = 4 GPa) [62].

La diminution de la taille de grains joue le rôle de barrière à la transformation martensitique activée thermiquement et cette dernière peut être complètement supprimée pour des grains inférieurs à 60 nm [63]. On voit donc apparaître la notion de taille de grains critique où en dessous de cette valeur, la transformation est supprimée. Généralement, pour des tailles de grains de l'ordre d'un micromètre, la martensite germe à partir des amas de dislocations et les plaquettes de martensite exercent des contraintes aux grains adjacents favorisant ainsi la germination de cette phase dans d'autres grains. Par contre, lorsque la taille des grains est de l'ordre du nanomètre, le grand nombre de frontières bloque littéralement la propagation de la transformation d'un grain à l'autre et la transformation martensitique devient difficile à réaliser. La transformation martensitique peut donc être restreinte (abaissement de M_s) par l'augmentation de la densité de dislocations, la présence de précipités cohérents et la diminution de la taille de grains. En résumé, il est primordial de connaître l'état initial du matériau à déformer mais aussi de suivre l'évolution de la température M_s à mesure que le niveau de déformation augmente.

b) Influence de la pression appliquée sur la structure

Bien que cela puisse paraître paradoxal, pendant la déformation plastique sévère de l'échantillon (procédé HPT), l'augmentation de la pression au-delà d'un certain seuil tend à supprimer la formation de la phase amorphe. En effet, la figure 1.9 montre que l'augmentation de la pression produit une structure où il y a présence de bande amorphe dans une matrice nanocristalline et de sous-structure de dislocation. Ce phénomène découle du fait que la phase amorphe est moins compacte que la phase cristalline et que l'augmentation de pression gêne naturellement la formation de la structure amorphe [62]. De plus, l'application de grande pression diminue la température M_s tel que présenté plus haut. Conséquemment, une augmentation de la pression décale la température de déformation relativement à la température M_s , diminuant ainsi la possibilité d'amorphiser le matériau.

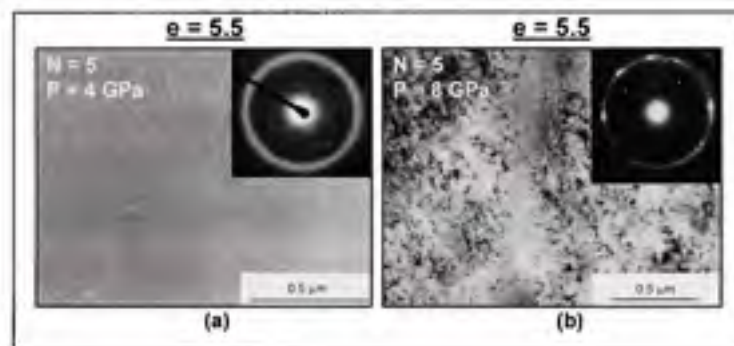


Figure 1.9 Structures et diffractogrammes suite au procédé HPT de l'alliage Ti-50.0at.%Ni après N = 5 (a) P = 4 GPa; (b) P = 8 GPa [62].

À l'instar de la microstructure, la microdureté permet de visualiser l'influence de la pression sur l'évolution de la structure. La figure 1.10a montre que la microdureté de la structure amorphe est supérieure à celle de la structure nanocristalline. Pour sa part, la figure 1.10b montre que la microdureté diminue avec l'augmentation de la pression appliquée lors du procédé HPT.

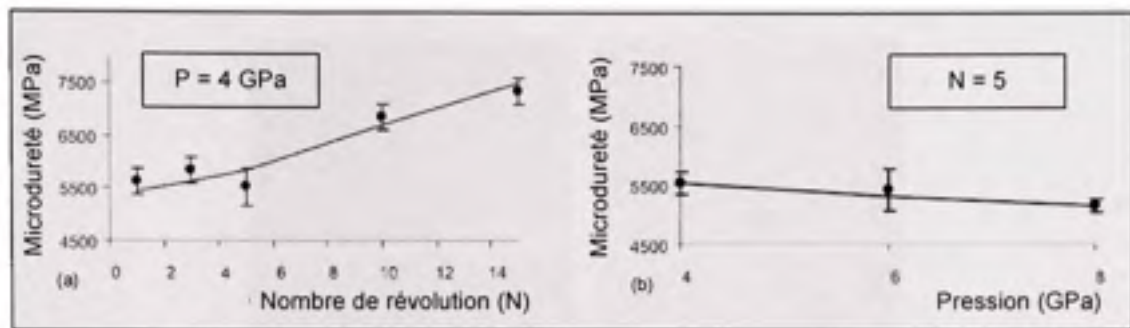


Figure 1.10 Évolution de la microdureté d'un alliage TiNi lors du procédé HPT en fonction (a) du nombre de révolutions et (b) de la pression appliquée [62].

En résumé, on peut donc dire qu'une augmentation de la pression appliquée mène à la suppression de la formation de la structure amorphe au profit d'une structure plus hétérogène où on y retrouve une structure amorphe, nanocristalline ainsi que des sous-structures de dislocation.

c) Influence du niveau de déformation plastique

Tel que présenté plus haut, la structure tend à s'amorphiser lorsque le niveau de déformation plastique augmente. La figure 1.11 montre qu'il est possible d'obtenir une structure complètement amorphe par la méthode HPT pour les alliages à base de Ti-Ni. Pour l'alliage Ti-50.3at.%Ni, une déformation sévère de $\epsilon = 6.7$ produit une structure mixte amorphe et nanocristalline, tandis qu'après une déformation de $\epsilon = 7.3$, la structure est complètement amorphe.

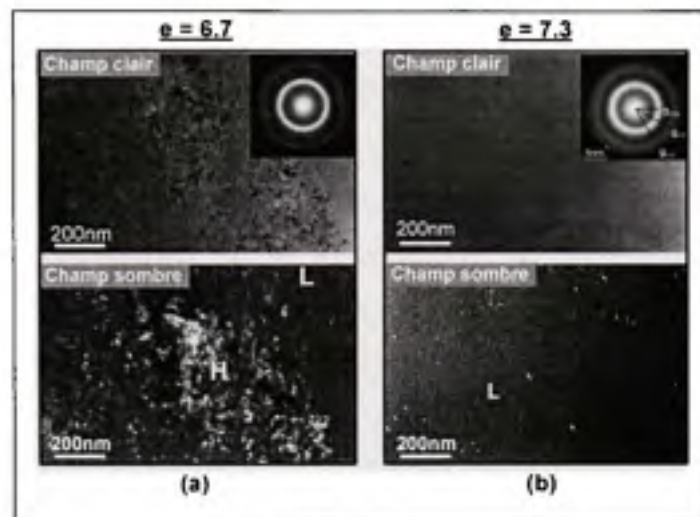


Figure 1.11 Structures et diffractogrammes de l'alliage Ti-50.3at.%Ni déformé par la méthode HPT (a) $e = 6.7$; (b) $e = 7.3$ [63].

La technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est sensible aux transformations de phases et aux changements structuraux. L'observation de l'évolution de la structure après la torsion à haute pression (HPT) et le laminage à froid (CR) a été réalisée en utilisant les essais de DSC et de résistivité électrique [28;29;52;63]. Ces essais permettent de définir l'intervalle de température du début de la nanocristallisation ainsi qu'une estimation du taux de cristallisation (figure 1.12).

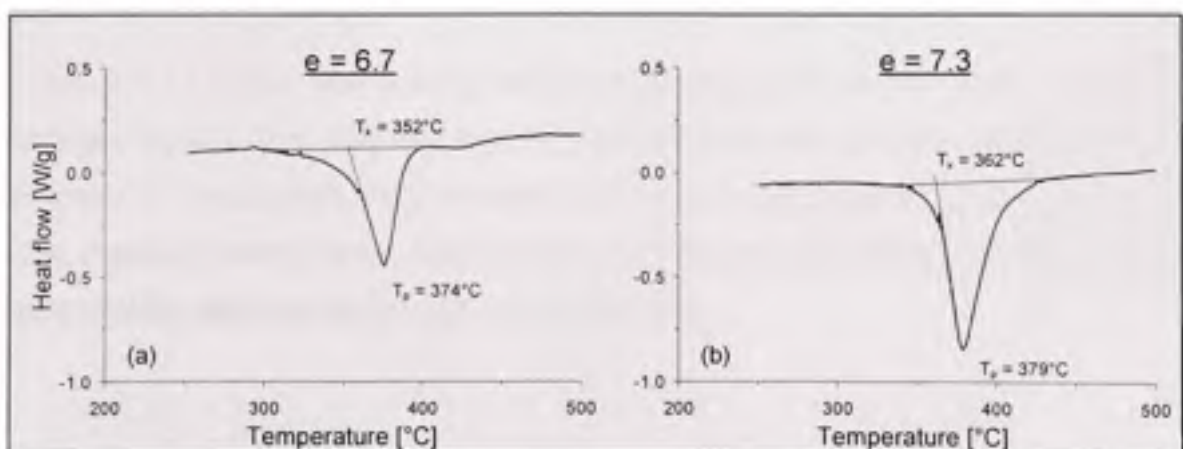


Figure 1.12 Essais DSC de l'alliage Ti-50.3at.%Ni: structures initialement amorphes (HPT) puis cristallisées dans le calorimètre (a) $e = 6.7$; (b) $e = 7.3$ [63].

Tel que présenté plus haut, l'amorphisation des alliages à base de TiNi par le procédé HPT est due à l'introduction de grande distorsion du réseau cristallin près des joints de grains et d'une 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. Pour cette raison, les alliages Ti-Ni obtenus par le procédé HPT ont un intervalle de température de cristallisation plus bas (250-380°C) comparativement à l'intervalle de température (450-500°C) des échantillons obtenus par amorphisation par refroidissement rapide de l'état liquide [56]. De plus, la faible thermostabilité des alliages partiellement amorphes peut être expliquée par la présence des cristaux nanostructurés [63]. En effet, les nanocristaux peuvent être vus comme des germes provoquant la cristallisation précoce pendant le chauffage. De façon générale, on peut donc dire que la température de début de nanocristallisation diminue avec l'augmentation du volume et de la taille des nanocristaux qui sont présents dans la structure amorphe [63]. Pour les deux cas présentés à la figure 1.11, la mesure de l'énergie de cristallisation (obtenue par calorimétrie différentielle à balayage, voir figure 1.12) montre que cette dernière est plus importante pour une structure complètement amorphe ($e = 7.3$). La structure nanocristalline uniformément distribuée dans la matrice amorphe ($e = 6.7$) joue, en quelque sorte, le rôle de site de germination lors de la cristallisation.

d) Influence du traitement thermique sur la structure finale

La figure 1.13 montre que la taille nanométrique des grains obtenus après un traitement thermique à partir d'une structure complètement amorphe n'est pas plus uniforme que celle des grains obtenus à partir d'une structure mixte. En résumé, il semble donc que l'obtention d'une structure complètement amorphe n'est pas une garantie d'obtention d'une structure nanocristalline uniforme après un traitement thermique.

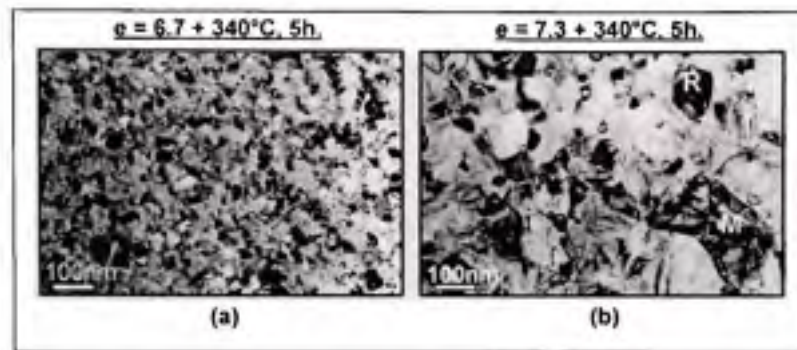


Figure 1.13 Structures de l'alliage Ti-50.3at.%Ni (a) HPT $e = 6.7$; (b) HPT $e = 7.3$ après un traitement thermique de cristallisation [63].

Laminage à froid répétitif (Cold Rolling : CR)

La technique de laminage à froid (CR) est utilisée comme méthode de déformation plastique sévère lorsque le produit est déformé plusieurs fois entre les rouleaux à axes parallèles. Tel que présenté à la figure 1.14, la déformation du matériau s'effectue en réduisant la section par la pression des rouleaux de travail entraînés par les cylindres d'appui. Le produit fini a généralement des propriétés géométriques et mécaniques uniformes et reproductibles. La technique de laminage possède peu de restrictions dimensionnelles du matériau brut et du produit fini. Les actionneurs en alliages Ti-Ni se présentent souvent sous la forme de ruban rendant la mise en œuvre de la déformation plastique sévère avec cette technique très intéressante d'un point de vue industriel. Le processus de nanocristallisation s'effectue à partir d'une phase partiellement amorphe. L'étude de la structure des alliages Ti-Ni obtenue par le laminage répétitif est relativement bien documentée au niveau de l'influence : a) du niveau de déformation plastique et b) de la température de traitement thermique sur la structure finale.

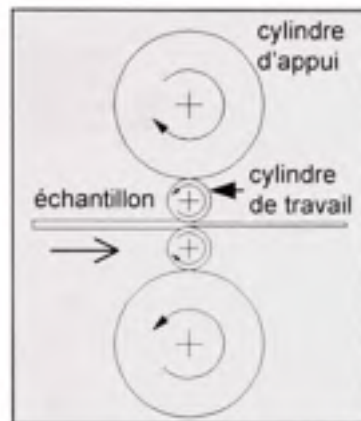


Figure 1.14 Déformation par laminage à froid répétitif (CR) : arrangement à quatre rouleaux.

a) Influence du niveau de déformation plastique sur la structure finale

Les alliages TiNi peuvent être partiellement amorphisés par le laminage à froid. Le niveau de déformation par cisaillement du procédé de laminage à froid est beaucoup plus bas comparativement à la technique HPT [64]. L'amorphisation partielle de l'alliage Ti-Ni prémartensitique et martensitique par le laminage à froid a été réalisée après la déformation égale à 60-90% ($\epsilon \approx 1-2$) [5;6;52]. Ce niveau de déformation représente la valeur maximale avant la rupture du matériau. D'après Ewert et al. [52], l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du niveau de déformation démontre un caractère linéaire [52]. Ces derniers montrent que la quantité maximale de la phase amorphe déterminée par les méthodes MET et DSC est approximativement 13 % (figure 1.15).

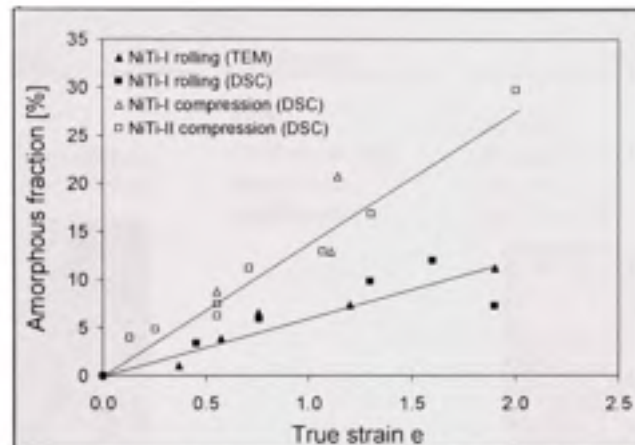


Figure 1.15 Évolution de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du niveau de déformation vraie induit par le laminage et la compression uniaxiale à froid pour l'alliage Ti-50.0at.%Ni [52].

L'étude fondamentale de l'amorphisation partielle obtenue par laminage démontre la formation et la propagation de bandes de cisaillement. Pour trois matériaux à base de Ti-Ni, l'analyse des échantillons laminés a démontré pour tous les cas que des bandes de cisaillement sont initiées grâce aux grandes contraintes de cisaillement localisées et ces bandes se propagent le long des joints de grains [6;52;65]. En d'autres mots, la localisation de la déformation plastique provoque des structures de dislocations en bande. Dans un premier temps, l'étude de la microstructure permet de dresser un portrait global de l'évolution de la structure après chaque niveau de déformation à froid (figure 1.16).

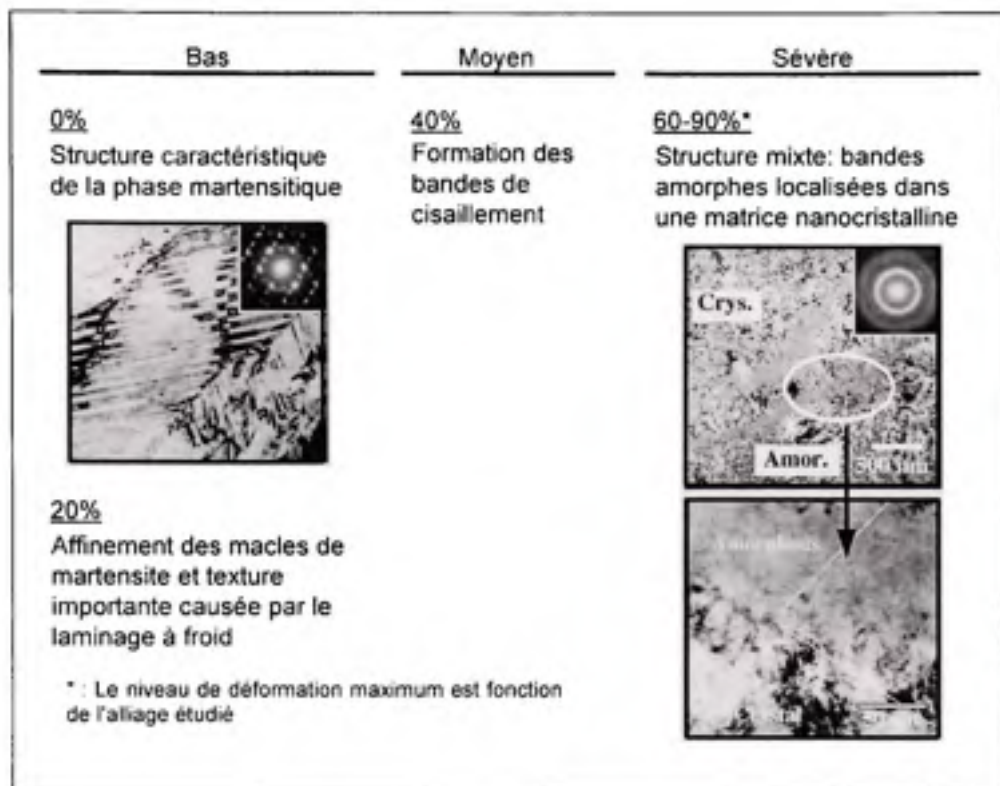


Figure 1.16 Généralités sur l'évolution de la structure d'un alliage Ti-Ni menant à un matériau partiellement amorphe par laminage à froid (d'après [6;24;52]).

Pour leurs parts, les données des essais de microdureté combinées à l'analyse TEM permettent de mieux saisir les mécanismes de déformation amenant à l'amorphisation du matériau. D'après *Nakayama et al.* ainsi que *Lin et al.*, [65;66], la microdureté du matériau augmente significativement dès les premières passes de laminage et ce, jusqu'à un niveau de déformation de 40% pour ensuite se stabiliser (figure 1.17).

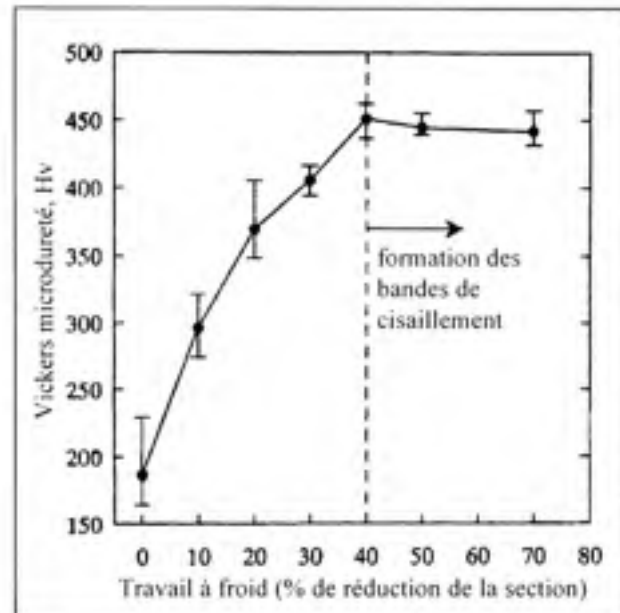


Figure 1.17 Évolution de microdureté Vickers en fonction du travail à froid pour l'alliage Ti-50.2at.%Ni (condition d'essai - 300 g x 15 sec) [65].

Entre l'état homogénéisé et 40% de travail à froid, il y a affinement des plaquettes de martensite. Les plaquettes, maintenant plus petites, jouent le rôle d'obstacle au mouvement des dislocations. L'augmentation de la microdureté s'explique par la déformation des macles et par l'accumulation d'une haute densité de dislocations aux joints de macles [67]. Une déformation de 40% constitue le début de la formation des bandes de cisaillement et par le fait même, est caractérisée par une saturation de la microdureté (figure 1.17).

Les zones de transition entre la phase cristalline et amorphe sont caractérisées par une densité de dislocations extrêmement élevée (10^{13} - 10^{14} / cm^2) [68]. L'accumulation des dislocations apparaît comme étant la composante majeure de la force motrice pour induire la phase amorphe par laminage car l'énergie équivalente des dislocations est comparable à l'énergie de cristallisation. L'amorphisation par laminage à froid possède ses propres limites. La phase amorphe n'accepte plus de déformation et les déformations supplémentaires créeront des bandes de cisaillement dans la matrice amorphe où les fissures seront initiées le long de ces bandes de cisaillement [6].

b) Influence de la température de traitement thermique sur la structure finale

Le traitement thermique post déformation (PDA) est l'étape subséquente au travail à froid sévère visant le contrôle final de la structure et des propriétés fonctionnelles de l'alliage. Ainsi, la mise en œuvre d'un traitement thermique fait en sorte de modifier les propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles de l'alliage (température et énergie de transformation de phase, plateaux de contrainte, limite d'écoulement, contrainte ultime, allongement à la rupture, dureté, génération de contrainte et récupération de la déformation). La figure 1.18 présente l'évolution de la structure déformée par laminage à froid initialement mixte (amorphe - nanocristalline) en fonction de la température de traitement thermique.

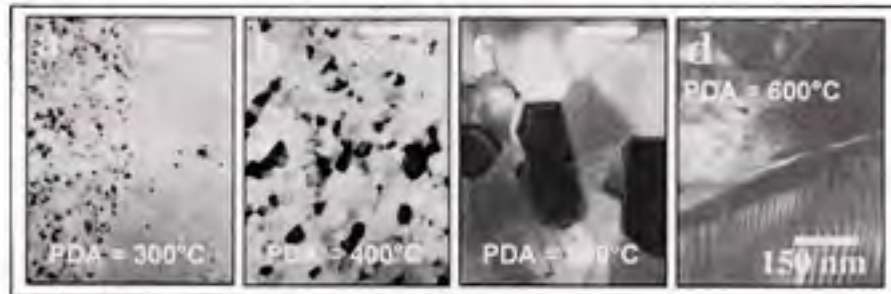


Figure 1.18 Évolution d'une structure initialement mixte (amorphe - nanocristalline) déformée par laminage à froid en fonction de la température de traitement thermique (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C et (d) 600°C pendant 1h [24].

Pour sa part, la figure 1.19 présente un résumé des analyses microstructurales effectuées par Brailovski et al. [7] qui constituent essentiellement le point de départ de cette thèse. Le but de cette étude était d'obtenir une vue générale de la formation des structures possibles avec un alliage Ti-50.0at.%Ni et de couvrir toute la plage de traitements thermomécaniques de ce matériau avec le laminage à froid et le recuit post déformation.

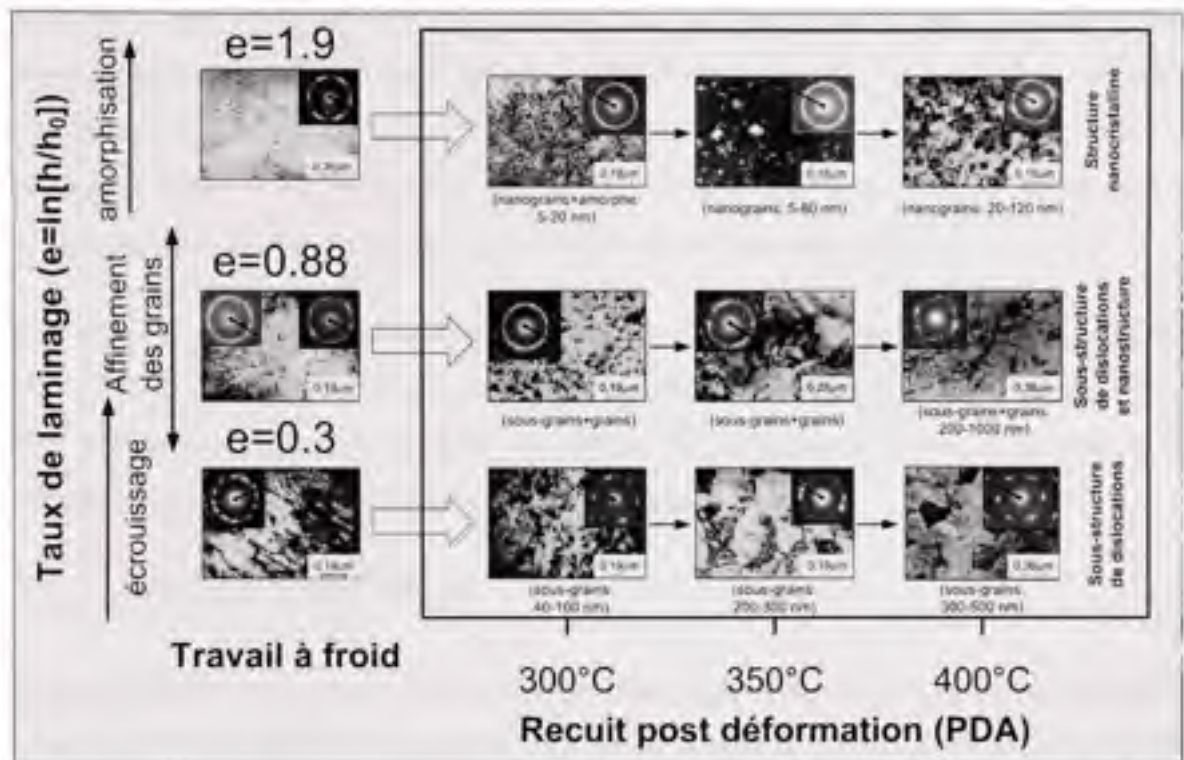


Figure 1.19 Structures et diffractogrammes de l'alliage Ti-50.0at.%Ni déformé par la méthode laminage à froid ($e=0.3, 0.88, 1.9$) puis traité thermiquement (PDA=300-400°C) [7].

Cette analyse a montré que le travail à froid et le recuit post déformation des alliages Ti-Ni est responsable de différents types de microstructures qui dépendent de l'intensité du travail à froid et des conditions du recuit post déformation. À partir de l'état recristallisé jusqu'à un niveau de déformation modéré ($e=0.3$), l'écrouissage du matériau forme une sous-structure de dislocation (Well-Developed Dislocation Substructure : WDDS). Pendant le traitement thermique, il y a croissance de ces sous-grains pour atteindre une dimension de 300-500 nm après un traitement thermique post déformation à 400°C (Post-deformation annealing : PDA). Une augmentation du taux de laminage jusqu'à ($e=0.88$) provoque la formation d'une WDDS et d'une quantité relativement faible de structures nanocristallines et amorphes. Un recuit à 400°C mène à la polygonisation et à la croissance des sous-grains de la WDDS, à la croissance des nanograins existants et puis de la nanocristallisation de la phase amorphe (sous-grains et grains 200-1000 nm). Suite à un taux de travail à froid sévère ($e=1.9$), la

déformation du matériau est responsable de la formation d'une structure mixte nanocristalline et amorphe. Après recuit à 400°C, cette structure contient des nanograins normalement distribués (20-120 nm). On peut donc dire que la structure formée après un laminage à froid et un traitement thermique à 400°C peut être une sous-structure de dislocations, une structure nanocristalline ou bien un mélange des deux.

Considérant les avantages géométriques et l'obtention d'une structure nanocristalline pour le produit fini, le laminage à froid est choisi comme étant le procédé de déformation plastique sévère offrant le meilleur potentiel au niveau de l'amélioration des propriétés et de l'utilisation commerciale de produits fabriqués en alliage Ti-Ni.

1.2 Objectifs de la recherche

L'objectif général de ce projet est de déterminer les régimes de la mise en forme (conditions de laminage et température de traitement thermique) permettant de garantir des propriétés fonctionnelles maximales reproductibles pendant un cyclage thermomécanique unique ou répétitif pour un alliage à mémoire de forme Ti-Ni. Ce projet est divisé en trois objectifs spécifiques qui constituent chacun un article scientifique présentés aux chapitres 2, 3 et 4.

Le premier objectif est d'effectuer la caractérisation des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles des différentes structures obtenues par laminage à froid et traitement thermique sur un alliage Ti-Ni (sous-structure de dislocations, nanostructures ou le mélange des deux). Cette étape du travail permet d'établir l'influence de la structure sur les différentes propriétés de l'alliage et de déterminer les conditions de la mise en forme maximisant les propriétés fonctionnelles (chapitre 2).

Le deuxième objectif de ce projet consiste à optimiser la méthodologie de déformation plastique sévère par laminage à froid d'un alliage Ti-Ni afin de produire des échantillons nanocristallins viables pour l'utilisation dans les actionneurs mécaniques. Ainsi, l'utilisation de différents réglages au niveau des paramètres de laminage tels que le taux d'écroutissage, la force de tension et les conditions de lubrification permettent de déterminer les conditions de

laminage à froid pour lesquelles le matériau nanostructuré génère des propriétés fonctionnelles maximales de façon reproductible (chapitre 3).

Le troisième objectif est de maximiser la stabilité des propriétés mémoire de forme ainsi que la vie en fatigue d'un alliage Ti-Ni lors de chargements thermomécaniques répétés pour des échantillons nanostructurés et microcristallins fabriqués par laminage à froid suivi de traitements thermiques. À cette étape du projet, les conditions de laminage et de traitement thermique optimales obtenues jusqu'à maintenant sont utilisées pour l'élaboration des échantillons dédiés aux essais de fatigue. Il s'agit donc d'effectuer: (1) les cycles de déformation, chauffage et refroidissement sur un échantillon à retour libre (déformation récupérable sous contrainte nulle, ϵ_r). (2) les cycles de chauffage et de refroidissement sur un échantillon déformé puis encastré (génération de contrainte, σ_r) et (3) les cycles de chauffage et de refroidissement sur un échantillon déformé à l'aide d'une masse suspendue (déformation récupérable sous contrainte, ϵ_r). À partir des propriétés fonctionnelles cyclées (figure 1.20a), le but de ces essais en fatigue est d'obtenir l'évolution des enveloppes fonctionnelles des échantillons nanocristallins (figure 1.20b) par rapport aux échantillons microcristallins conventionnels (figure 1.20c) afin de comparer leur stabilité dans une situation d'utilisation réelle d'actionnement mécanique. Cette étude est présentée au chapitre 4.

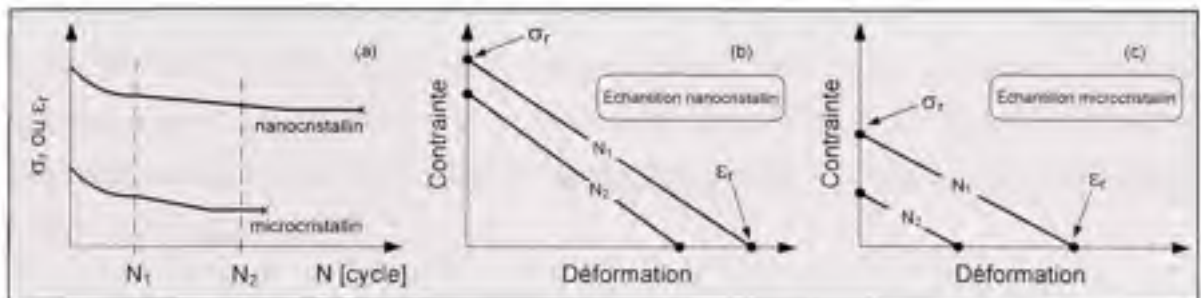


Figure 1.20 Représentation schématique de l'évolution de la contrainte générée et de la déformation récupérable sous chargements répétés traduisant la diminution de l'enveloppe opérationnelle d'un actionneur.

1.3 Méthodologie

Cette section présente une synthèse de la méthodologie expérimentale qui est utilisée dans le cadre de ce projet. Cette dernière peut se diviser en deux grandes étapes qui sont : (1) l'optimisation du traitement thermomécanique de l'alliage Ti-Ni et (2) la caractérisation en fatigue de la contrainte générée et de la déformation récupérable de ce matériau. La première étape définit la température de traitement thermique ainsi que les conditions de laminage permettant d'obtenir des échantillons nanocristallins sans microfissure maximisant les propriétés fonctionnelles, tandis que la deuxième étape permet d'établir les enveloppes opérationnelles d'un actionneur utilisé de façon répétitive. Pour atteindre ces objectifs, les échantillons sont produits par laminage à froid suivi de traitements thermiques et sont, par la suite, caractérisés par des analyses thermiques (calorimétrie différentielle à balayage) et des essais mécaniques (traction, génération de contrainte et déformation récupérable). Les sous-sections suivantes traitent donc des différents équipements employés, des valeurs obtenues avec ces méthodes de mesure et finalement, comment ces valeurs expérimentales sont utilisées dans le cadre de ce projet. Le mode opératoire de chacune de ces méthodes de mesure est détaillé lors de leurs utilisations aux chapitres 2 à 4.

Matériaux et méthode de mise en forme

Le choix des matériaux utilisés dans le cadre de ce projet s'est arrêté sur les alliages Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni fournis respectivement par *Central Research Institute for Materials* et par *Special Metals Corporation*. Le fil d'un diamètre initial de 1 mm est complètement recuit à 700°C pendant 1 heure puis trempé à l'eau à la température ambiante (TRMT : voir figure 1.1).

Le fil complètement recuit est ensuite laminé à froid sur le laminoir FENN (modèle 4-046) muni de deux rouleaux de travail et deux rouleaux d'entraînement de 32 mm et 108 mm de diamètre respectivement et possède une largeur de 165 mm. La figure 1.21 présente l'arrangement du laminoir combiné aux systèmes de bobinoir et dévidoir qui a été conçu, fabriqué et instrumenté dans le cadre de ce projet.

Afin d'accommoder les grandes forces et les basses vitesses requises en laboratoire, des moteurs hydrauliques¹ sont utilisés. Le contrôle de la force de tension s'effectue avec le logiciel LabView. À partir du logiciel, la commande est envoyée à une valve hydraulique proportionnelle qui régularise le débit à l'entrée du moteur hydraulique. Deux cellules de charge à l'entrée et deux autres à la sortie mesurent la force réelle de la bande laminée afin de corriger la commande envoyée à la valve en plus de s'assurer que la bande est laminée au centre des rouleaux. Le même logiciel de contrôle LabView permet de mesurer et d'enregistrer la force de laminage et la vitesse de laminage. Un pulvérisateur d'huile minérale permet d'amener le lubrifiant à l'entrée du laminoir. Finalement, les échantillons subissent un recuit post déformation.

Considérant qu'il n'existe à peu près rien concernant l'influence des différents paramètres de laminage à froid pendant la déformation plastique sévère des alliages Ti-Ni, le choix du réglage du niveau de déformation, de la force de tension et de l'utilisation de différentes conditions de lubrification est basé sur les conclusions obtenues avec des matériaux conventionnels (annexe I).

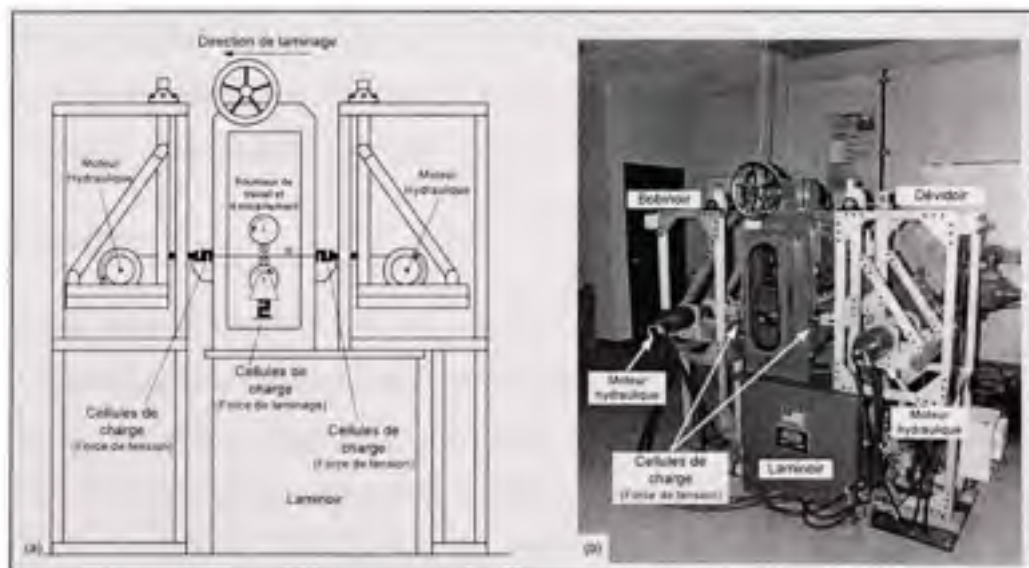


Figure 1.21 Système de bobinoir et dévidoir qui est utilisé sur le laminoir FENN.

¹ Les systèmes industriels (grande force et grande vitesse) utilisent généralement des moteurs électriques.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont effectués avec l'appareil *Pyris 1 DSC* fabriqué par la compagnie *Perkin-Elmer*. Le contrôle de l'appareil, l'acquisition et le traitement des données sont gérés par le logiciel *Pyris Manager*. Le calorimètre permet de mesurer : a) la plage des températures de transformation de phase (TRMT) ainsi que l'énergie de transformation ($\Delta H_{\text{transfo}}$) des échantillons recuits et b) l'énergie de cristallisation et de grossissement des grains ($\Delta H_{\text{cryst+grain-growth}}$) des échantillons laminés. Dans ce projet, les valeurs des TRMT et $\Delta H_{\text{transfo}}$ nous informent sur l'existence (ou non) de la transformation de phase martensitique tandis que le paramètre ($\Delta H_{\text{cryst+grain-growth}}$) mesure le potentiel de nanocristallisation.

Microdureté

Des mesures de microdureté Vickers sont obtenues à l'aide de l'appareil *Wilson Tukon 2100* de la compagnie *Instron*. La prise de mesure est assurée par le logiciel *Wilson-Wolper Measurement System*. La microdureté est un essai rapide et facile à mettre en œuvre afin d'obtenir une donnée reflétant la résistance du matériau. Dans ce projet, les valeurs de microdureté nous renseignent, en quelque sorte, sur la résistance maximale du matériau car les microfissures pouvant être engendrées pendant le laminage n'affectent pas cette donnée.

Essai de traction

Les essais de traction sont effectués dans un banc spécialisé de traction muni d'une enceinte thermique dans laquelle le chauffage et le refroidissement s'effectuent à l'aide d'un élément électrique d'azote gazeux (figure 1.22). La force ainsi que l'élongation de l'échantillon sont respectivement mesurées par une cellule de charge (type en S) et un capteur de déplacement (type LVDT). La mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type K. La déformation initiale est assurée par un système à vis tandis que le contrôle de la température ainsi que l'acquisition des données sont effectués par un programme LabView. Ce banc d'essai permet donc de mesurer la contrainte du plateau de transformation (σ_{ct}), la limite d'écoulement du matériau (σ_y) et la résistance mécanique du matériau (UTS). De

façon générale, l'augmentation de la limite d'écoulement combinée à un niveau relativement bas du plateau de transformation est généralement reliée à une augmentation du potentiel de déformation récupérable et de contrainte générée car une augmentation de la fenêtre " σ_y - σ_{cr} " retarde la déformation plastique qui survient pendant la transformation de phase. Dans ce projet, les paramètres " σ_y - σ_{cr} " et UTS sont utilisés afin de : a) pouvoir prévoir des gains au niveau des propriétés fonctionnelles et b) évaluer les propriétés mécaniques ainsi que leur répétitivité procurant une méthode pour déterminer de façon indirecte si l'échantillon laminé possède des microfissures.

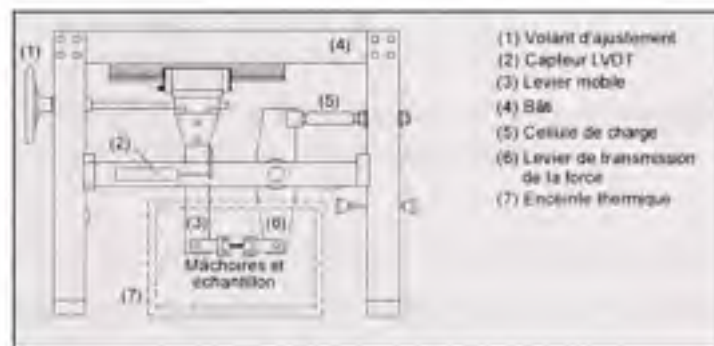


Figure 1.22 Bancs d'essai utilisé pour les essais de traction et de contrainte générée.

Essai de déformation récupérable et génération de contrainte

Dans ce projet, trois techniques de mesure de la déformation récupérable (ϵ_r) ont été utilisées. (I) les essais de déformation récupérable sous charge nulle en traction sont réalisés dans une machine de traction *Enduratec ELF 3200* où le contrôle de l'appareil ainsi que l'acquisition des données sont gérés par le logiciel *WINTEST*. (II) la déformation récupérable sous charge nulle en flexion est exécutée en déformant les échantillons autour d'un mandrin cylindrique où la forme d'arc est mesurée avant et après le chauffage de l'échantillon. (III) les essais de déformation récupérable sous charge appliquée sont effectués dans un banc spécialisé à masse suspendue dans lequel le chauffage s'effectue par effet Joules à l'aide d'une source de courant et le refroidissement par convection naturelle (figure 1.23). Ce banc d'essai est instrumenté et contrôlé de la même manière que le banc de traction (figure 1.22). Ces bancs d'essai permettent d'obtenir la déformation maximale de l'échantillon qui peut être récupérée (ϵ_r) lors d'un chauffage sous contrainte nulle ou appliquée.

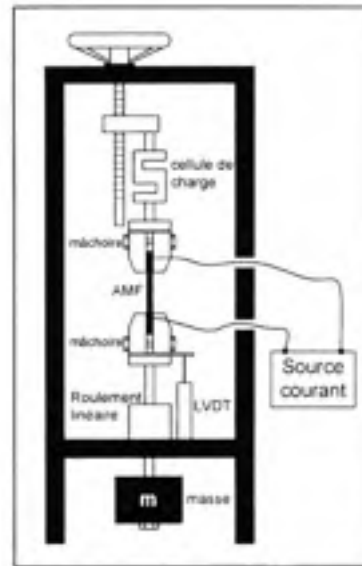


Figure 1.23 Bancs d'essai utilisé pour les essais de déformation récupérable sous charge appliquée.

Pour leur part, les essais de génération de contrainte sont effectués dans le même banc spécialisé que les essais de traction (figure 1.22). Ce dernier permet de mesurer la contrainte maximale qu'un échantillon préalablement déformé et par la suite encastré peut générer pendant un chauffage (σ_r). De façon générale, une augmentation de la déformation initiale (ϵ_i) permet d'augmenter (σ_r) jusqu'à une valeur optimale pour laquelle toute augmentation subséquente de ϵ_i se traduit par une diminution de σ_r . Dans ce projet, les valeurs de ces deux propriétés fonctionnelles (ϵ_r et σ_r) permettent d'évaluer l'enveloppe fonctionnelle du matériau (figure 1.1) ainsi que les valeurs de déformations initiales optimisant ϵ_r et σ_r .

Microscopie optique

La fractographie des surfaces a été effectuée avec un microscope optique *Leitz Laborlux12MES* équipé d'une caméra à dispositif à transfert de charge (charge coupled device : CCD). L'analyse des surfaces permet d'obtenir la longueur moyenne (a_m), l'écart-type (SD) et la longueur maximale (a_{max}) des microfissures. Dans ce projet, ces paramètres sont utilisés afin de quantifier la « qualité » des surfaces des échantillons produits par laminage.

1.4 Organisation de la thèse

Les travaux présentés dans cette thèse concernent l'optimisation des propriétés fonctionnelles des alliages Ti-Ni suite à l'application de traitement thermomécanique. Les travaux ont donc été orientés autour de trois articles scientifiques qui sont inclus intégralement aux chapitres 2, 3 et 4. Chaque article est accompagné d'un bref résumé en français qui est placé au tout début du chapitre.

- Le premier article, intitulé : « **Functional Properties of Nanostructured Ti-50.0at.%Ni Alloys** » a été publié dans *Journal of ASTM International*, v 3, n 6, 2006. L'objet principal de cet article est l'optimisation du traitement thermomécanique pour maximiser les propriétés fonctionnelles. Deux principales conclusions peuvent être soulevées.
 1. Pour tous les niveaux de déformation à froid, la contrainte générée ainsi que la déformation récupérable atteignent leurs valeurs maximales pour la même température de traitement thermique qui varie entre 350 et 400°C.
 2. La combinaison d'un taux de laminage sévère ($\epsilon=1.9$) et d'un traitement thermique à 400°C forme une structure nanocristalline produisant une augmentation significative des propriétés fonctionnelles comparativement au même alliage polygonisé ($\epsilon=0.3+350^\circ\text{C}$), mais les défauts de surface induits par le laminage sévère provoquent la faible répétitivité de ces mesures.
- Le deuxième article, intitulé : « **Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys** » a été accepté pour publication dans *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.07.016. Utilisant les valeurs optimales obtenues à l'article #1, cette étude est consacrée à l'obtention des paramètres de laminage à froid optimaux produisant un matériau Ti-Ni nanostructuré pour lequel il est possible de fabriquer de manière reproductible des échantillons droits et sans microfissure. Deux principales conclusions peuvent être relevées.

1. L'augmentation de la force de tension pendant le laminage diminue les forces de laminage, diminue la différence entre l'épaisseur réelle du produit laminé et l'épaisseur voulue mais augmente les longueurs moyenne et maximale des microfissures induites pendant le laminage sévère.
 2. L'utilisation d'un taux de travail à froid $e=1.5$ obtenu avec l'application d'une force de tension $F_T = 0.1\sigma_y$ ainsi que d'une huile minérale à l'interface bande-rouleaux résulte en un échantillon droit, sans microfissure visible et qui après un traitement thermique à 400°C , produit un matériau nanostructuré qui manifeste des propriétés fonctionnelles presque deux fois plus grandes que le même matériau ayant une structure polygonisée ($e=0.25+400^\circ\text{C}$). Il faut noter que ces résultats ont été obtenus pour un seul cycle thermomécanique.
- Le troisième article, intitulé : « **Thermomechanical fatigue of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys** » a été soumis à la revue *Materials Science and Engineering: A* en octobre 2008. Dans cet article, les échantillons sont produits en utilisant les traitements thermomécaniques optimaux déterminés dans les deux articles précédents, puis sont sollicités de façon cyclique en : 1) déformation récupérable sous charge nulle, 2) génération de contrainte et 3) déformation récupérable sous charge constante. Le but de cette étude est de maximiser la stabilité des propriétés mémoire de forme ainsi que la vie en fatigue d'un alliage Ti-Ni lors de chargements thermomécaniques répétés pour des échantillons nanostructurés et microcristallins. Cette étude permet d'émettre trois conclusions majeures.
 1. Pour des cycles répétés, le taux de travail à froid optimal est situé entre $e=0.75$ et $e=2$ et dépend particulièrement du mode de sollicitation ainsi que du niveau de stabilisation et du nombre de cycles à la rupture requis par une application.
 2. Dans une perspective de stabilité des propriétés, il a été observé qu'une augmentation du taux de travail à froid produit une augmentation de la déformation récupérable et de la contrainte générée au premier cycle en plus de produire une plus grande stabilité de ces deux paramètres pendant la répétition des cycles thermomécaniques.

3. Dans une perspective de vie en fatigue, il a été montré que le nombre de cycles à la rupture augmente lorsque le taux de travail à froid augmente à partir de l'état recuit jusqu'à un taux modéré ($c=0.25$), atteint une valeur maximum suite à un haut taux de travail à froid ($c=0.75$ ou $c=1$) et par la suite, diminue pour un taux de travail à froid sévère ($c=1.5-2$).

CHAPITRE 2

ARTICLE #1:

FUNCTIONAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TI-50.0AT.%NI ALLOYS

Présentation

L'objet principal de cet article est l'optimisation du traitement thermomécanique afin de maximiser les propriétés fonctionnelles de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni. Généralement limité à des taux de travail à froid de $\epsilon=0,2$ à $0,35$ (déformation logarithmique) et des traitements thermiques entre 400 et 700°C , cette étude propose d'étendre le taux de travail à froid jusqu'à $\epsilon=1,9$ et d'abaisser la température de traitement thermique jusqu'à 200°C afin de produire un matériau nanostructuré au moyen de techniques conventionnelles de mise en forme (laminage + recuit). L'alliage Ti-50.0at.%Ni est laminé à la température ambiante ($\epsilon=0,3$, $0,88$ et $1,9$) puis traité thermiquement (PDA= $200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 650$ et 700°C). Les liens existant entre les structures obtenues lors des études précédentes et les propriétés mécaniques et fonctionnelles des alliages Ti-Ni sont étudiés à l'aide d'essais TEM, DSC, de traction, de déformation récupérable et de génération de contrainte.

L'utilisation de ces différentes techniques de caractérisation a permis de déterminer que pour tous les niveaux de déformation à froid, la contrainte générée ainsi que la déformation récupérable atteignent leurs valeurs maximales pour la même température de traitement thermique qui varie entre 350 et 400°C . De plus, il a été montré que la combinaison d'un taux de laminage sévère ($\epsilon=1,9$) et d'un traitement thermique à 400°C forme une structure nanocristalline produisant une augmentation de 30% de la valeur de la contrainte générée et une augmentation de 10% de la déformation complètement récupérable comparativement au même alliage polygonisé ($\epsilon=0,3+350^{\circ}\text{C}$). En contrepartie, les défauts de surface induits par le laminage sévère provoquent la piètre répétitivité des mesures. Ce premier article a été publié dans *Journal of ASTM International*, v 3, n 6, 2006.

FUNCTIONAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED Ti-50.0at.%Ni ALLOYS

V. Demers¹, V. Brailovski¹, S. Prokoshkin², K. Inaekyan²,

E. Bastarash¹, I. Khmelevskaya², S. Dobatkin³

¹ Ecole de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame Str. West,
Montreal (PQ) H3C 1K3, Canada;

² Moscow Institute of Steel and Alloys, Leninsky prosp. 4, Moscow 119 049, Russia;

³ Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS,
Leninsky prosp. 49, Moscow, Russia

2.1 Abstract

Thermomechanical processing of Ti-Ni shape memory alloys is generally limited to a sequence of a cold work with 20-40% of strain followed by a post-deformation annealing in the 400-700°C range. In the present work, the deformation range is extended up to the true strain of $\epsilon = 1.90$, while the heat treatment temperature is lowered down to 200°C to explore the possibility to create a nanocrystalline material by means of conventional cold-rolling and post-deformation annealing heat treatment.

Evolution of substructure and structure of the Ti-50.0at.%Ni alloys as well as of their functional properties are studied using TEM, DSC, tensile and specialized thermomechanical testing techniques. For all levels of cold work, the maxima of free recovery strain and constraint recovery stress are obtained after annealing in the 350-400°C temperature range. For the moderately-to-high cold-worked material (true strain $\epsilon = 0.30$ -to- 0.88), this temperature range corresponds to polygonization, while for the severely cold-worked material ($\epsilon = 1.90$), to the material nanocrystallization (ultra-fine grains of 50 to 80 nm in size). Nanocrystallized Ti-50.0at.%Ni alloy generates 30% higher recovery stresses (up to 1450 MPa) and 10% higher completely recoverable strains (more than 8%) as compared to the polygonized alloy, while having comparable mechanical properties in tension. Moreover, the nanocrystallized Ti-50.0at.%Ni alloy manifests a perfect plateau-like superelasticity in the 20 to 90°C temperature range, which is normally an exclusive property of nickel-rich alloys.

Keywords: Thermomechanical treatment, cold-work, post-deformation annealing, recovery strain, recovery stress, nickel-titanium shape memory alloys, dislocation substructure, nanocrystalline structure, severe plastic deformation

2.2 Introduction

Classic thermomechanical treatment (TMT) is shown to be a powerful method for improving such SMA properties as recovery stress and recovery strain, through the creation of a polygonized substructure containing 0.1 to 1 μm subgrains within a 20 to 40 μm fine grain structure [1]. It should be stated, however, that nearly all resources offered by the classical TMT technology (normally limited to low and moderate levels of strain varying from 20 to 40%) seem so far to have been completely exploited, and the technology no longer offers much room for further improvement.

On the other hand, nanostructural materials have attracted considerable interest in the past few years owing to their unique mechanical properties, which combine high strength with high material ductility [2]. It is quite logical that modern interest in nanostructural materials is transposed to SMA; we must recall that already as far back as the early '90s, it was found that the cold-rolling of Ti-Ni and Cu-Al-Mn alloys to up to 50-70% of their thickness reduction leads to partial bulk material amorphization and crystal refinement ([3], [4]). It was recently proven that the Ti-Ni alloy thus amorphized demonstrates, after annealing, a stable homogeneous nanocrystalline structure ([5]-[6]), which could be suitable from a material properties point of view. A detailed investigation of the TMT, consisting in amorphizing cold-rolling and nanocrystallizing annealing, and its effects on the functional properties in a connection with the microstructure and substructure of Ti-Ni alloys has been slow to emerge so far and, therefore, represents the main goal of this work.

2.3 Approach Proposed

In previous works, the level of cold work strain varied within 20-40% limits, while the post-deformation annealing temperature was selected in the 400-700°C range. Following the objectives stated for the actual work, the deformation range is extended up to a true strain of

around 2 to explore the possibility of amorphizing the material, while the annealing temperatures are lowered down to 200°C to keep the higher level of the material hardening, and thus to improve the resistance of the material to plastic deformation (figure 2.1).

The higher limit for the PDA temperature corresponds to the recrystallizing or “reference” thermal treatment (700°C), and the lower limit, to a starting temperature for either thermal recovery (200°C for the moderately cold-worked material), or nanocrystallization (300°C for the highly and severely cold-worked partially amorphized material). The higher limit for the cold work strain ($e = 1.90$) refers to the maximum strain, which could be generated by conventional cold-rolling (splitting of the ribbon occurred during rolling), while the lower limit ($e = 0.30$) corresponds to the strain that initiates significant changes in the dislocation substructure. The study involves measurements of thermomechanical properties of Ti-50.0at.%Ni alloy by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and tensile testing. Functional properties are measured by free recovery and constraint recovery stress generation techniques. In order to support interpretation of obtained results, a microstructure analysis is carried out by Transmission Electron Microscopy (TEM).

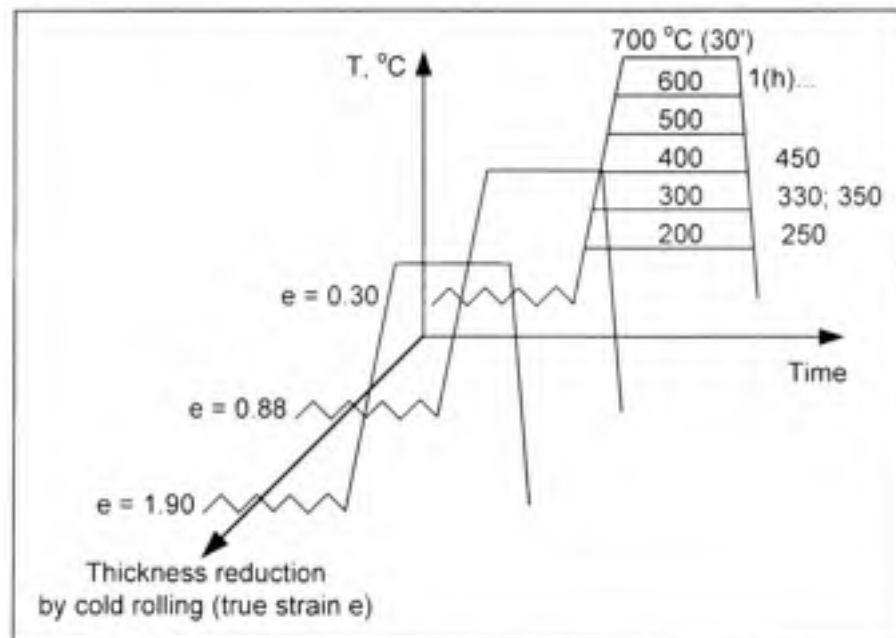


Figure 2.1 The entire cold work/annealing diapason of the study.

2.4 Materials and Experimental Techniques

This study involves the investigation of the Ti-50.0at.%Ni alloy supplied by the Central Research Institute for Materials (St-Petersburg): a \varnothing 1 mm wire is cold-rolled to obtain 0.30, 0.88 and 1.90 logarithmic thickness reductions. The deformed material is then annealed in the 200-700°C temperature range (30' for annealing at 700°C to prevent the oxidation and 1 hour for other temperatures), and finally water-quenched to room temperature.

The **Differential Scanning Calorimetry** is performed using a Perkin-Elmer Pyris DSC with a scanning rate of 10°C/min. The lower limit for the temperature scanning is -50 (or -170°C), while the upper limit (150°C) is kept below the temperature of the post-deformation annealing (PDA) to not alter the structural state of the material during testing.

The oxidized surface layer was removed from the sample by chemical polishing in the hydrofluoric and nitric acids and hydrogen peroxide ($1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$) solution. The DSC samples, with a mass varying between 50 and 90 mg were cut with a low speed diamond saw from the thermomechanically processed wires.

To perform **tensile testing**, two different stress-strain curves using identically processed but separate specimens are plotted at a given testing temperature: (I) loading-unloading curve up to about 4% of total strain, and (II) loading curve up until the specimen's fracture. The testing temperature is varied between -18°C and +200°C by 20-30 degrees to represent all possible kinds of SMA mechanical behavior: martensite reorientation/detwinning or stress-inducing, elastic and plastic deformation of the reoriented or stress-induced martensite; elastic and plastic deformation of the austenite. First, thermomechanically-processed specimens with an effective length of 70 mm are set in the jaws of a specialized experimental bench (figure 2.2), and the temperature in the working zone of the bench is equilibrated at a given test temperature. The test temperature is reached on cooling from the A_f temperature in order to guarantee the same phase state of the specimens prior to testing. Then, the tensile test is performed. The force, elongation and temperature of the specimen are measured by a load cell (S-beam), a displacement transducer (LVDT) and a thermocouple (K-type). Low and high temperatures are ensured respectively by a thermal bath and an electric furnace. A

LabView acquisition system allows the simultaneous measurement and recording of force, displacement and temperature data.

For **constraint recovery** stress measurements, the same testing bench is used (figure 2.2). A specimen is first deformed up to a given total strain at an initial temperature (T_i close to M_s) then released to allow an elastic springback, and finally set at a given initial strain, $\epsilon_i = 2-12\%$. The constraint specimen is then heated to up to 250°C , cooled back to T_i and the “stress-temperature” curve thus generated, is plotted.

The **strain recovery** measurement in bending [7] involves the following steps: (I) heating a strip-type specimen of 10 to 20 mm in length up to A_f temperature, followed by cooling to M_s temperature; (II) wrapping the specimen around a cylindrical mandrel and releasing it to allow an elastic springback, and (III) heating the specimen once again to its completely austenitic state. An initial outer fiber strain is calculated in the martensitic state: $\epsilon_i = \epsilon_t - \epsilon_e$, where ϵ_t is the total strain and ϵ_e , the elastic strain prior to shape recovery. The recoverable strain is calculated in the austenitic state: $\epsilon_r = \epsilon_i - \epsilon_f$, where ϵ_f is the residual strain after shape recovery. In both cases, the maximum strain in the outer fiber is determined as $\epsilon = t/2r$, where t is the specimen thickness and r , the curvature radius. To determine the maximum completely recoverable strain $\epsilon_{e,i}^{\max}$ ($\epsilon_i = \epsilon_t$), the outer fiber strain in the martensitic state is incrementally increased, and the recoverable strain is plotted as a function of the initial strain.

The **transmission electron microscopy** (TEM) study is carried out using JEM-100 C microscope. Thin foils are prepared using the “window” technique and electrolytic polishing in an $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ solution.

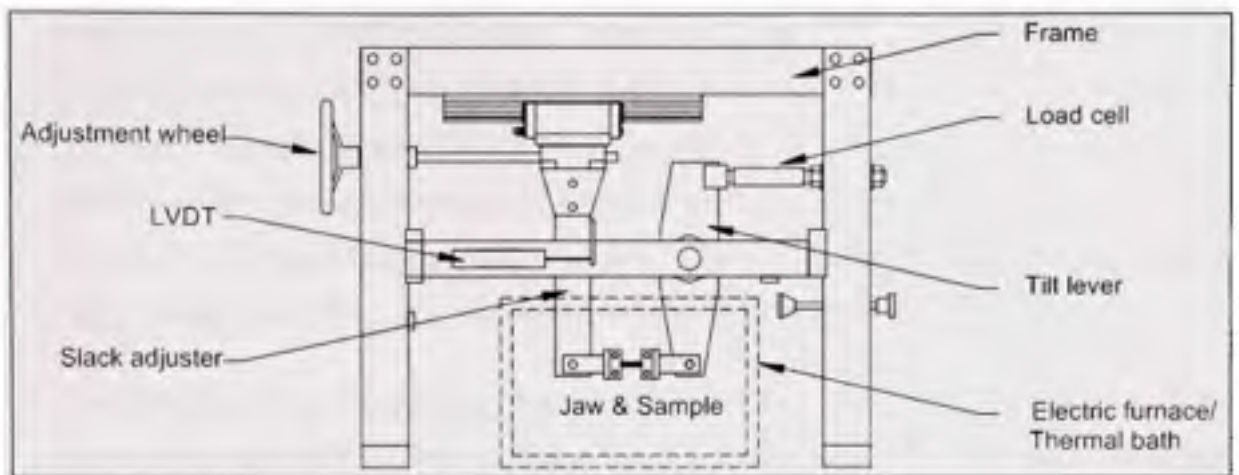


Figure 2.2 Experimental bench for tensile testing and recovery stress measurement.

2.5 Results Obtained and Discussion

2.5.1 DSC Testing

Two important observations can be made from the analysis of the DSC thermograms (figure 2.3):

- 1- For all levels of cold work followed by high-temperature annealing (PDA higher than 650°C), direct martensitic transformation follows the one-stage transformation pass (characterized by a single DSC peak), while manifesting the appearance of a multi-stage transformation after lower-temperature annealing (characterized by a double DSC peak). The presence of a double peak on cooling is likely to be attributed to the appearance of an intermediate R-phase. The presence of a double peak on heating can also be noticed (after cold-rolling at a true strain of $\epsilon = 0.30-0.88$ and 300-500°C annealing), but its interpretation is much more intricate because it can be attributed either to the reverse $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ transformation or to the material heterogeneity. Since the reverse transformation from $B19'$ to $B2$ does not have an energy advantage from passing through an intermediate R-phase, it seems reasonable to attribute this phenomenon to the heterogeneity of the cold-rolled structure [8-10]. This interpretation is supported by the

fact that while two DSC peaks can be observed on heating after a cold-work of $e = 0.30$ - 0.88 , only a one-stage transformation is visible after a cold work of $e = 1.90$ (figure 2.3). This difference can be explained by supposing that after a true strain of $e = 1.90$, a large volume of the material crystallizes from an amorphous matrix, thus contributing to the material's structural homogeneity. To verify this interpretation, further investigation using a combined DSC and in situ diffractometry techniques is needed.

- 2- The DSC transformation peaks measured after the PDA of the 1.90 cold-worked material are sharper, and the hysteresis between direct and reverse transformations, is narrower than those of the 0.30-0.88 cold-worked material. This phenomenon is due to the fact that there are a smaller number of obstacles for interface movement after the former processing than after the latter. It is believed to be due to a significant difference in structure and microstructure resulting from the moderate-to-high ($e = 0.30 - 0.88$) and severe ($e = 1.90$) cold-work processing. The moderately cold-worked material is characterized mainly by its dislocation substructure, while the severely cold-worked one, it is by its ultra-fine grain structure. For a material with the same grain size, the higher the dislocation density, the more extended the temperature range of martensitic transformation. It is the same for a material with an identical dislocation density, but with a finer grain structure. The fact that the DSC peaks for the 0.30-0.88 cold-worked material are broader and the thermal hysteresis of transformation, larger than those for the 1.90 cold-worked material can be explained by supposing that an increase in dislocation density has a greater impediment effect on the interface movement than does a decrease in grain size.

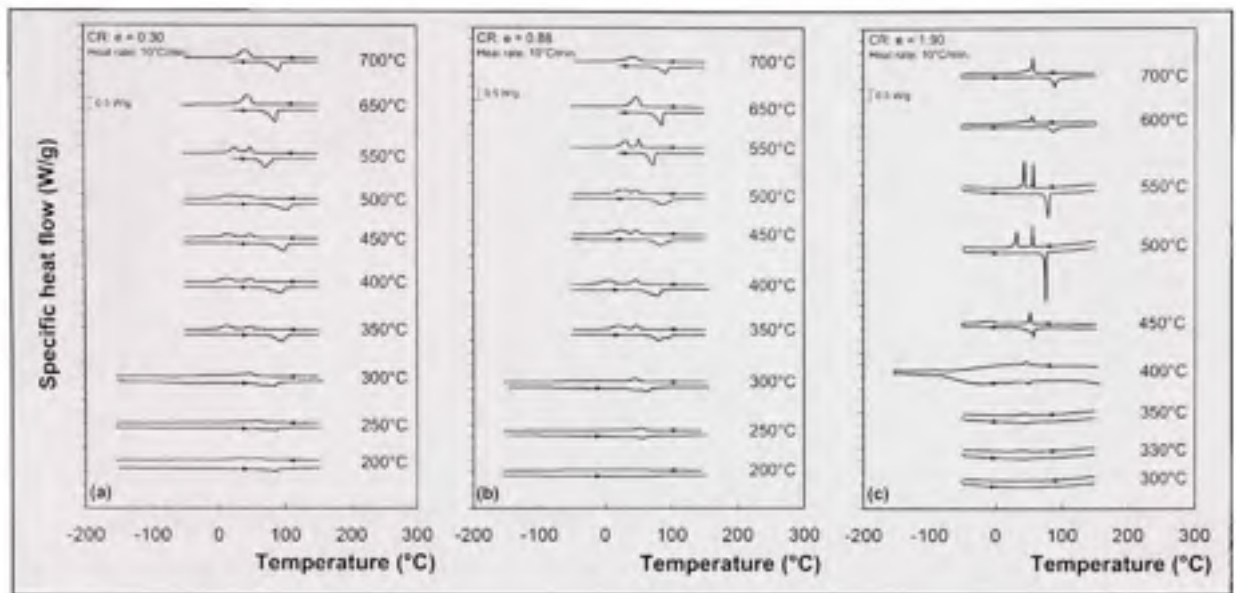


Figure 2.3 DSC thermograms of Ti-50.0at.%Ni alloy after thermomechanical treatments.

From DSC thermograms, two types of data are extracted: latent heat (figure 2.4) as well as the start and finish temperatures for the direct and reverse transformations (figure 2.5). On the one hand, the figure 2.4 shows that the higher the level of cold work, the higher the onset PDA temperature that allows the complete martensitic transformation to occur. For cold work varying from $\epsilon = 0.30$ to 1.90, this onset PDA temperature increases from 250 to 500°C (indicated by the dashed arrows in figure 2.4). The lower the PDA temperature, the lower the latent heat of transformation, thus reflecting a gradual increase in dislocation density, which impedes the interface movement, and in the quantity of the retained austenite, which decreases the completeness of the transformation. The higher the cold-work strain, the more pronounced this trend.

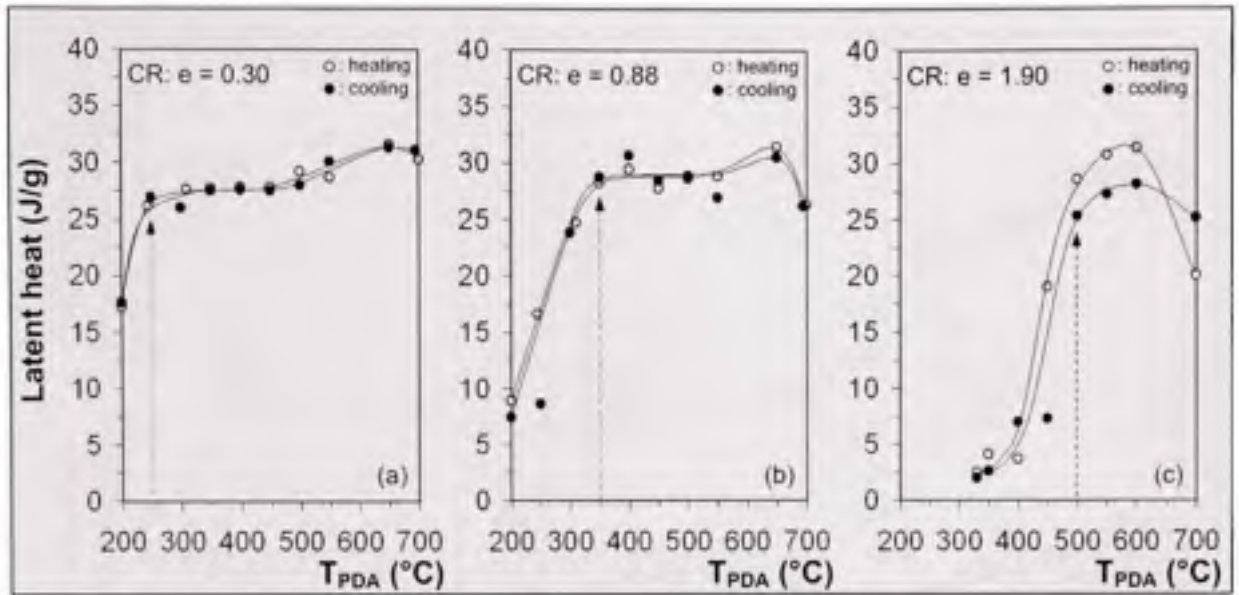


Figure 2.4 Latent heat of transformation as a function of the annealing temperature: (a) cold-rolling: $e = 0.30$; (b) $e = 0.88$ and (c) $e = 1.90$.

On the other hand, the figure 2.5 indicate that on cooling, the temperature range of the R-phase transformation remains relatively stable irrespective of the thermomechanical processing conditions, while the $R \rightarrow B19'$ temperature range is depressed to lower temperatures when the annealing temperature decreases. The higher the cold work, the more pronounced the gap between these two transformations and the broader the transformation peaks.

On heating, the temperature range of the reverse martensitic transformation ($B19' \rightarrow B2$) remains relatively stable after polygonizing annealing ($300-450^\circ\text{C}$). When the annealing temperature decreases to under 350°C , the temperature range of the transformations broadens and shifts to lower temperatures, and the higher the cold work, the more pronounced this trend (represented by the shaded area in figure 2.5).

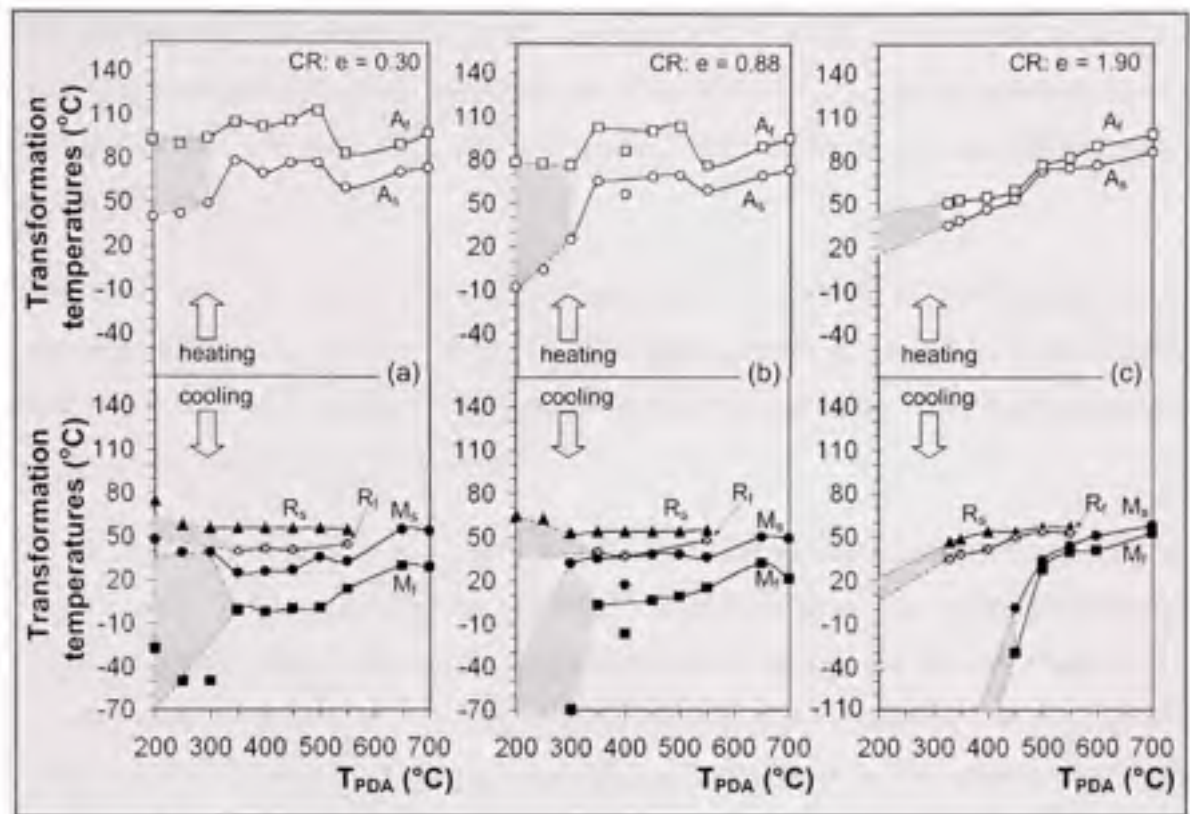


Figure 2.5 Transformation temperatures as a function of the PDA temperature for three levels of cold work (a) $e = 0.30$; (b) $e = 0.88$ and (c) $e = 1.90$.

2.5.2 Tensile Testing

Isothermal tensile testing plots for Ti-50at.%Ni alloy specimens subjected to cold work (true strain of $e = 0.30$, 0.88 and 1.90) and annealing (200 - 700°C temperature range) are obtained. The evolutions of the onset stress for martensite reorientation or stress-induced martensitic transformation (σ_{σ}) and of the true yield stress (σ_y) as functions of the testing temperature are extracted from tensile curves and presented in figure 2.6. These data are regrouped in respect to the structural phenomena observed in the alloy following different TMT, such as recovery, polygonization and recrystallization (for dislocation hardened material: $e = 0.30$ - 0.88); nanocrystallization and grain growth (for amorphised material: $e = 1.90$). This arrangement is confirmed by TEM study.

- For a moderate cold work ($e = 0.30$), annealing at 200-300°C corresponds to the static recovery and polygonization stage (figure 2.6a); at 300-450°C, to the subgrain growth and partial recrystallization (figure 2.6b); at 450°C and higher, to the recrystallization and grain growth (figure 2.6c).
- For a severe cold work ($e = 1.90$), annealing at 300-400°C corresponds to the nanocrystallization of the amorphous regions and to growth of nanograins in the initially nanocrystalline regions (figure 2.6g); and at 450-500°C and higher (figure 2.6h and figure 2.6i), to the nanograins growth stage.
- For a high cold work ($e = 0.88$), which combines the structural features of moderate and severe cold works, annealing at 300-350°C corresponds to the polygonization and subgrain growth, and to the nanocrystallization of the amorphous regions (figure 2.6d); annealing at 400 and 450°C, to the subgrain growth, recrystallization and grain growth (figure 2.6e). Annealing at higher temperatures corresponds to the grain growth stage (figure 2.6f).

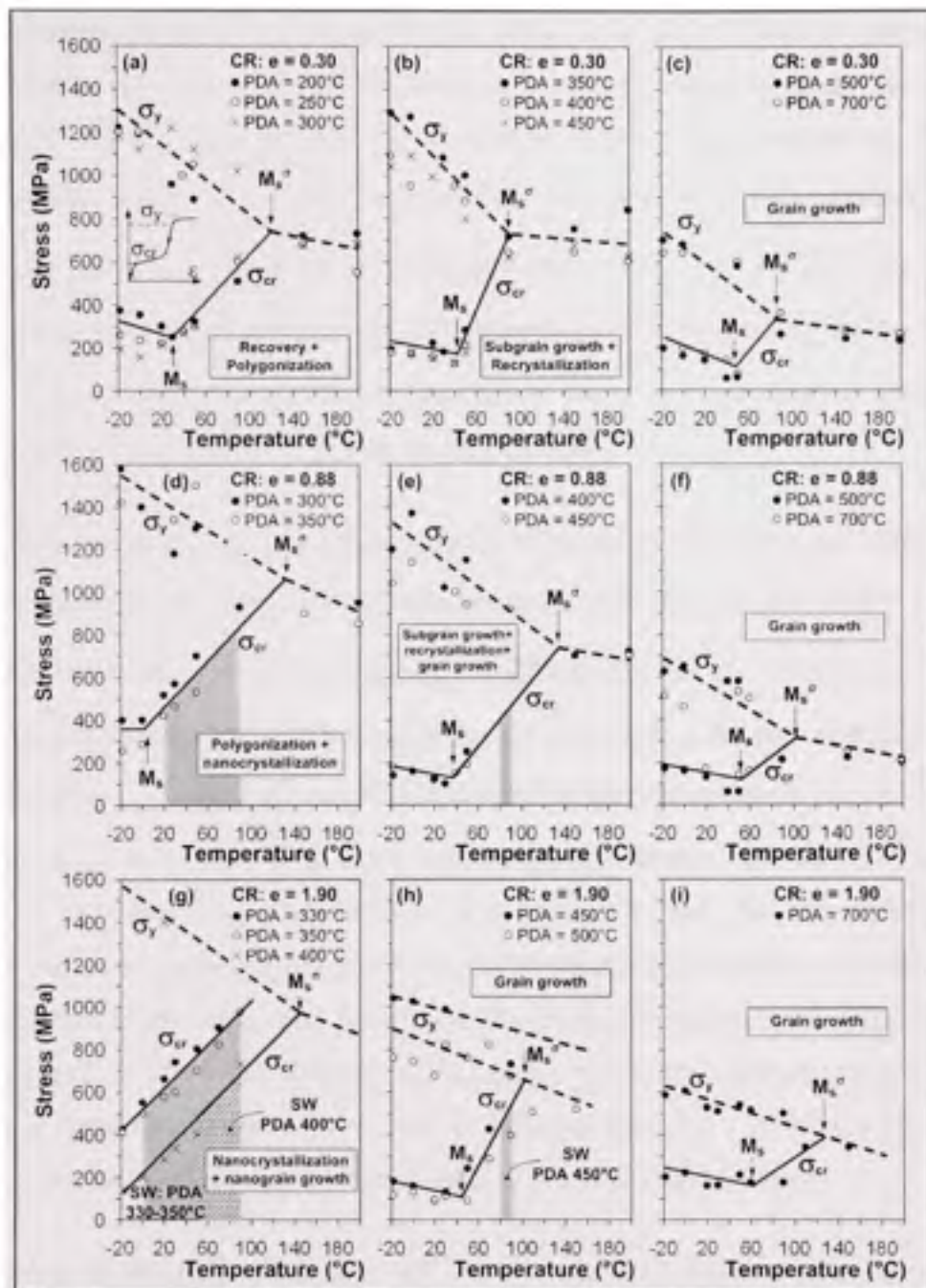


Figure 2.6 Evolution of the onset stress (σ_{cr}) and the true yield stress (σ_y) as a function of the testing temperature for the Ti-50.0at.%Ni alloy processed by cold-rolling (CR) and annealing (PDA). The shaded and dashed areas represent the Superelastic Windows (SW).

For all cold work levels, the lowering of the annealing temperature causes a depression of the M_s temperature accordingly to the depression of the temperature range for the direct martensitic transformation. Since the M_s temperature is the testing temperature that allows the lowest onset stresses σ_{cr}^{min} to be obtained, the lower the annealing temperature, the lower then will be the testing temperature corresponding to σ_{cr}^{min} . In parallel, the lower the annealing temperature, the higher the M_s^0 temperature corresponding to the maximum temperature for the martensite induction under stress. These two simultaneous trends result in a widening of the temperature range between M_s and M_s^0 .

For all cold work levels, the lower the annealing temperature, the higher the minimum onset stress σ_{cr}^{min} and the yield stress $\sigma_y^{M_s}$ (determined at the same temperature as σ_{cr}^{min}), while the difference between these two parameters ($\sigma_y^{M_s} - \sigma_{cr}^{min}$) passes through a maximum in the 200-400°C PDA temperature range. The higher the level of cold work, the more significant the increase in $\sigma_y^{M_s}$, σ_{cr}^{min} and ($\sigma_y^{M_s} - \sigma_{cr}^{min}$). This trend is more pronounced for a $e = 0.88$ cold work than for a $e = 0.30$ cold work and, more specifically, for the low-to-moderate temperatures of annealing (350-400°C). Note however that for the low-temperature annealing, the more intensive the cold work, the higher the onset stresses and the closer the material fracture to the brittle one. Consequently, for highly hardened materials, it becomes difficult to retrieve true yield stresses, which come close to the ultimate strength values. A scattering of these data becomes even more pronounced after $e = 1.90$ cold work because of the internal and external microcracks generated during severe deformation.

The widening of the ($M_s^0 - M_s$) and ($\sigma_y^{M_s} - \sigma_{cr}^{min}$) windows makes it possible for the Ti-50.0at.% Ni alloy to manifest a superelastic behavior after thermomechanical processing, consisting in high-to-severe levels of cold work ($e = 0.88, 1.90$) and low-to-moderate temperatures of annealing (300-450°C). These superelastic windows are represented by shaded and dashed zones in figure 2.6:

- For an $\epsilon = 1.90$ cold work, the highest annealing temperature leading to superelasticity is 450°C , with a very narrow temperature window for this effect around 90°C . The lower the annealing temperature, the lower the inferior temperature limit for superelasticity. After 400°C PDA, the inferior temperature for the superelasticity window extends to 50°C ; after 350°C , to 20°C , and after 330°C to 0°C . Annealing below 330°C leads to hazardous destructive mechanical testing due to the mostly brittle fracture character for such specimens.
- For an $\epsilon = 0.88$ cold work, a similar trend is observed, except that after a low-temperature PDA ($200\text{-}300^{\circ}\text{C}$), a plateau-like superelasticity is replaced by a linear superelasticity. This fact signifies that the well-developed dislocation substructure resulting from a $\epsilon = 0.88$ cold work (and preserved after low-temperature annealing) offers a higher resistance to the interface movement than does the crystallized nanostructure obtained after a $\epsilon = 1.90$ cold work.
- For an $\epsilon = 0.30$ cold work, only a partial superelasticity is observed.

2.5.3 Recovery Strain and Stress Measurements

The most important functional properties of the equiatomic Ti-Ni alloy are the recovery strain and stress that can be generated. Figure 2.7 shows an example of the results of the bend and free recovery testing. The maximum completely recoverable strain ($\epsilon_{r,1}^{\text{max}}$; indicated by the arrows in figure 2.7) is obtained when the recovery strain becomes lower than the initial strain ($\epsilon_r < \epsilon_i$). On the other hand, figure 2.8a shows a typical recovery stress – temperature curves measured after a given TMT ($\epsilon = 0.88$ and 500°C annealing) for different levels of initial strain. From these curves, for a given TMT, the maximum values of generated stresses can be plotted as a function of initial strain (figure 2.8b), thus making possible to determine the optimum initial strain corresponding to the maximum recovery stress $\epsilon_i(\sigma_r^{\text{max}})$.

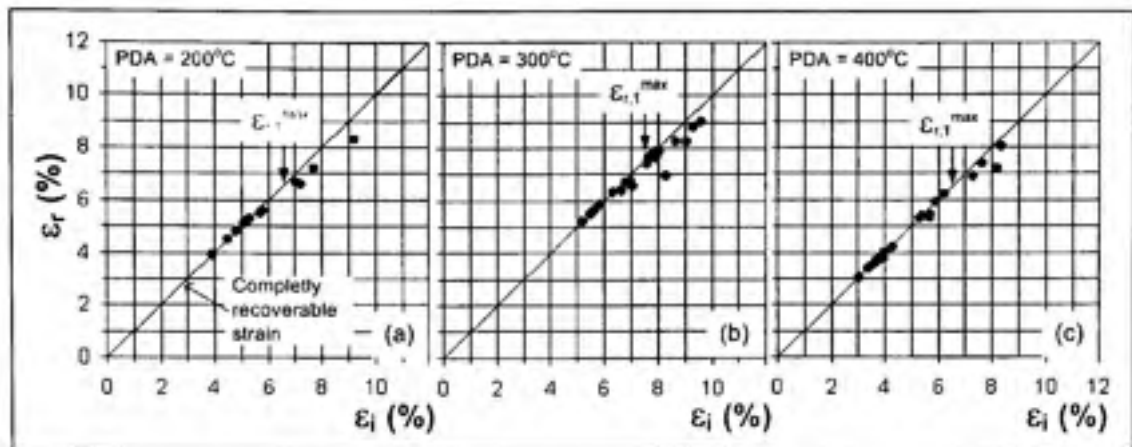


Figure 2.7 Typical results of recovery strain (ϵ_r) testing performed with specimens subjected to a given cold work ($e = 0.30$) and variable annealing temperatures 200, 300 and 400°C (arrows indicate the maximum completely recoverable strain: $\epsilon_{r,1}^{max}$).

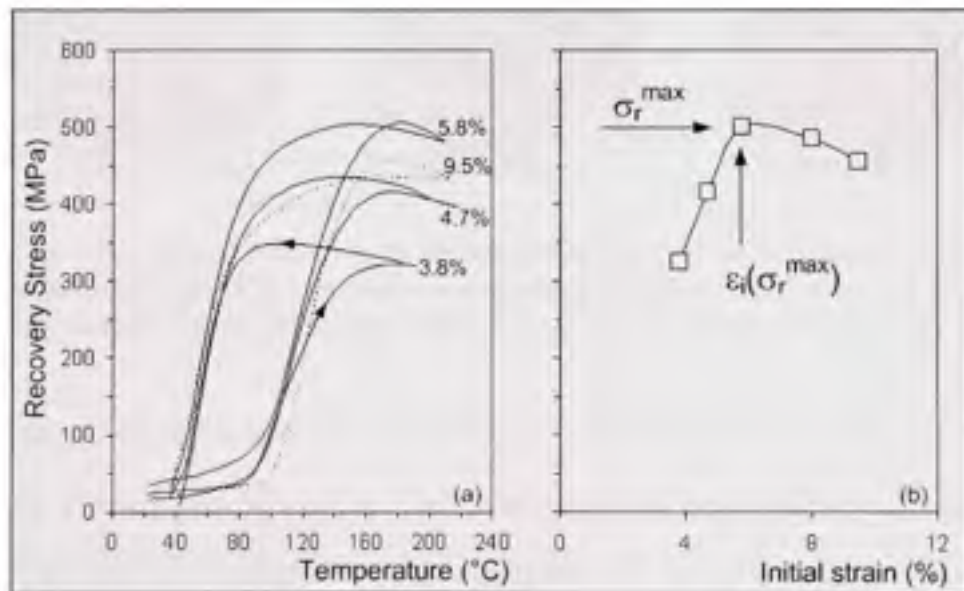


Figure 2.8 Typical recovery stress – temperature curves measured after a given thermomechanical processing ($e = 0.88 + \text{PDA } 500^\circ\text{C}$): (a) for different levels of strain (3.8, 4.7, 5.8 and 9.5%); (b) recovery stress as a function of initial strain.

The results obtained for the maximum completely recoverable strain (pure bending) and maximum recovery stress (tension) for different thermomechanical processing conditions are

presented in figure 2.9. The TEM images corresponding to optimum annealing temperatures for each level of cold work are also presented.

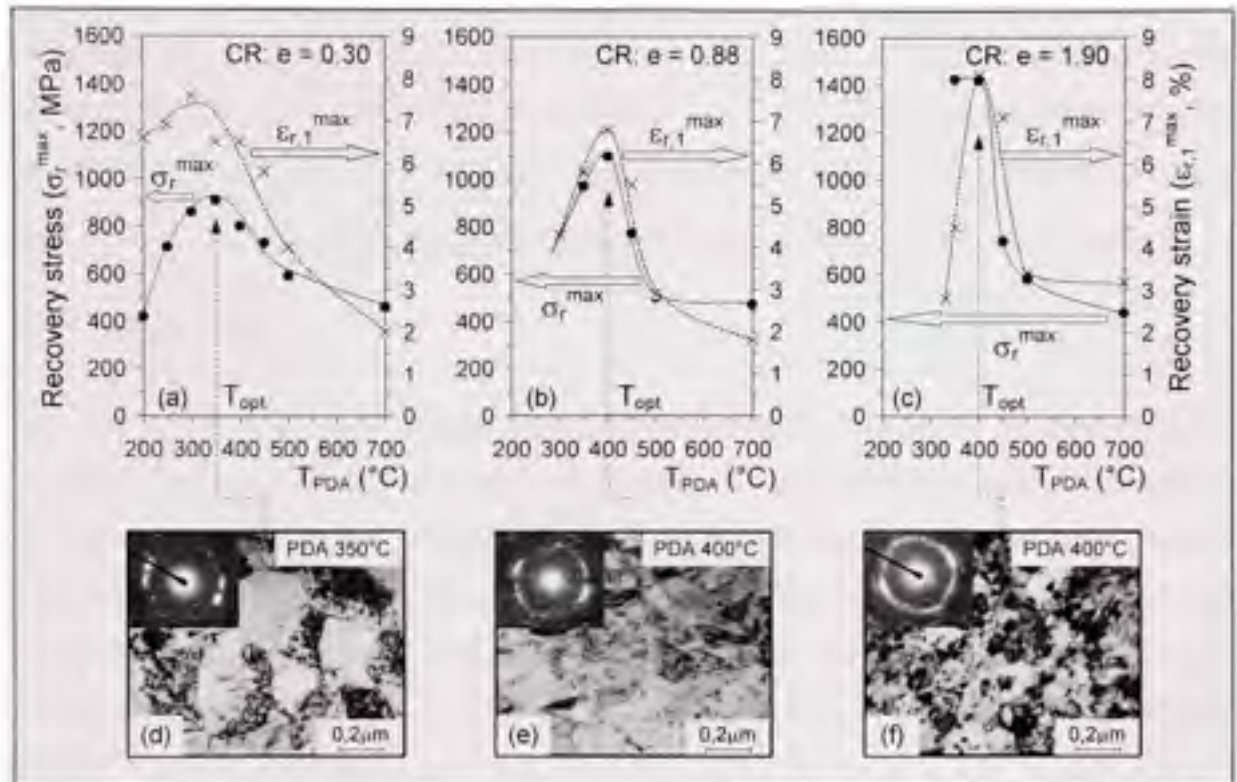


Figure 2.9 Maxima of recovery stress and completely recoverable strain (offset of 0.2%) as functions of the annealing temperature; TEM images for the optimal annealing temperatures: (a-d) cold rolling: $e = 0.30$; (b-e) $e = 0.88$ and (c-f) $e = 1.90$.

For all levels of cold work, both the completely recoverable strain ($\epsilon_{r,1}^{\max}$) and recovery stress (σ_r^{\max}) reach their maxima at a given “optimum” annealing temperature (T_{opt}), which varies between 350 and 400°C. The more intensive the cold work, the higher the maximum recovery stress σ_r^{\max} attainable after annealing: 900 MPa ($e = 0.30$), 1100 MPa ($e = 0.88$) and 1450 MPa ($e = 1.90$). The last value represents – to the best of authors’ knowledge – the highest recovery stress that has so far been reported for the Ti-50.0at.%Ni alloy.

The influence of cold work on the maximum completely recoverable strain $\epsilon_{r,1}^{\max}$ is more intricate. In the cold-work diapason corresponding to the dislocation-hardening mechanism ($e = 0.3 - 0.88$), the higher the cold work strain, the lower the completely recoverable strain

(7.6% for $e = 0.30$ cold work and 6.8% for $e = 0.88$ cold work). This trend reflects the harmful consequences of an increase in strain-hardening on the reversibility of the martensitic transformation. (Despite this negative effect, the creation of the well-developed dislocation substructure allows the material to improve its potential to generate high recovery stresses.) On the contrary, a material deformed at $e = 1.90$ demonstrates a significant increase in $\varepsilon_{r,i}^{\max}$ up to above 8%, thus reflecting an unbiased positive influence of amorphizing and nanocrystallizing cold-work processing on the performance characteristics of Ti-Ni alloys.

2.5.4 TEM study

The TEM study [11] confirms that cold-work processing is responsible for three types of material microstructure: (a) dislocation substructure, (b) nanocrystalline, and (c) amorphous structures. Post-deformation annealing leads to the distinct transformation of these peculiar structures: the dislocation substructure passes through the recovery, polygonization and recrystallization stages; the amorphous structure crystallizes and the nanocrystalline structure, which either results directly from cold work or is crystallized from the amorphous structure, coarsens.

Cold-rolling at moderate-to-high levels ($e = 0.30-0.88$) results in the formation of a well-developed dislocation substructure in martensite. It should be noted that a logarithmic thickness reduction of $e = 0.88$ gives rise to the partial formation (along with the dislocation substructure) of the nanocrystalline and even amorphous structures. Since the last two structures are not predominant, they do not represent a major factor in the resulting material properties after the PDA ([5]-[6]).

The higher the amount of cold work and therefore the higher the dislocation density, the lower the temperature required for the polygonized structure formation: 300°C for $e = 0.30$ and 250°C, for $e = 0.88$.

Severe cold-rolling ($e = 1.90$), is responsible for the formation of a mixed (approx. 50%/50%) nanocrystalline and amorphous structure in the material: nanograin (2-8 nm in size) zones are dispersed in the amorphous matrix.

Annealing at 300°C is related to the creation of a specific structure with a bi-modal grain size distribution: a coarser-grain population (nanograins of about 20 nm in size) growing from nanocrystals formed during cold work and a finer-grain population (nanograins of about 5 nm in size) crystallized from the amorphous structure.

After annealing at 400°C – the optimum annealing, from a material properties point of view (see figure 2.9c-f) – the structure contains normally distributed nanograins with dimensions varying from 20 to 120 nm (50 to 80 nm for the most populous size). After annealing at 500°C, austenite grains grow to a size of 200 to 600 nm. After a reference annealing at 700°C, no marked difference can be observed in the structure resulting from various material processing instances: austenite grains have a similar size (measuring dozens of micrometers).

2.6 Conclusions

Generally speaking, the thermomechanical processing aims mainly to heighten the yield strength of a material, while facilitating the occurrence of martensitic transformation under stress. On the one hand, the hardening of the equiatomic Ti-Ni alloy can be obtained either through crystal refinement or through an increase in dislocation density (nucleation of coherent precipitates can also be the way for nickel-rich alloys), and on the other hand, the enhancement of the martensitic transformation reversibility can be obtained by a decrease in the dislocation density.

The main structural characteristic of the Ti-50.0at.%Ni alloy processed by severe cold-rolling ($\epsilon = 1.90$) and annealing (400°C) is the presence of the nanocrystalline structure combined with a relative absence of a well-developed dislocation substructure, as a result of which material hardening is obtained by crystal refinement, and not by an increase in dislocation density. The nanocrystalline structure allows an increase in the true yield stress of the material, while the absence of the dislocation substructure combined with the relatively low level of onset stresses (σ_{α}^{nm}), decreases the risk of triggering deformations by slip mechanisms, and thus promotes the completeness of shape recovery and recovery stress generation. This reasoning can explain why the Ti-50.0at.%Ni alloy demonstrates 30%

higher stress and 10% higher strain recovery capabilities after $\epsilon = 1.90$ processing as compared to $\epsilon = 0.88$, while having comparable mechanical properties in tension.

After annealing at lower temperatures (350°C), the material hardening, through a continuing decrease in grain size, is accompanied by a partial suppression of martensitic transformation and, in grains smaller than 60 nm, martensitic transformation is completely suppressed [12]. That is the reason why after a PDA of 350°C , the constraint recovery stress is the same as after one of 400°C , while the completely recoverable strain is significantly lower (figure 2.9).

The main practical conclusion of this work can be resumed as follows: for equiatomic Ti-Ni alloys, nanocrystalline structure with a given grain size (60 – 80 nm) created by severe plastic deformation and post-deformation annealing is much more effective –from a functional properties point of view– than any dislocation (including polygonized) substructure resulted from classical thermomechanical processing consisting in plastic deformation at moderate strains combined with post-deformation annealing heat treatment.

2.7 Acknowledgements

This work had been carried out with support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada and the Ministry for Education and Research of the Russian Federation. The authors thank Dr. A. Korotitskiy for his support in designing the experimental test bench and Dr. E. V. Tatyagin for his support during microstructural analysis.

2.8 References

- [1] V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu (Eds.), *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications*, ÉTS, Canada, 2003, pp. 403-548.
- [2] R. Valiev, Materials Science, Nanomaterial Advantage, *Nature*, v. 419, no. 6910, 2002, pp. 887-889.
- [3] D. Koike, M. Parkin, M. Nastasi, Crystal-to-Amorphous Transformation of NiTi Induced by Cold Rolling, *Journal of Materials Research*, v. 5, no.7, 1990, pp. 1414-1418.

- [4] J. Dutkiewicz, Plastic Deformation of CuAlMn Shape-Memory Alloys, *Journal of Materials Science*, v. 29, no. 23, 1994, pp. 6249-6254.
- [5] H. Nakayama, K. Tsuchiya, M. Umemoto, Crystal Refinement and Amorphisation by Cold Rolling in TiNi Shape Memory Alloys, *Scripta Materialia*, v. 44, no 8-9, 2001, pp. 1781-1785.
- [6] Zhi Cheng Li, Xing Ke Zhao, Hong Zhang et al., Microstructure and Superelasticity of Severely Deformed TiNi Alloy, *Materials Letters*, v. 57, no. 5-6, 2003, pp. 1086-1090.
- [7] H.C. Lin and S.K. Wu, Strengthening Effect on Shape Recovery Characteristic of the Equiatomic TiNi Alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.26, no.1, 1992, pp. 59-62.
- [8] S.H. Chang, S.K. Wu and G.H. Chang, Grain Size Effect on Multiple-Stage Transformations of a Cold-Rolled and Annealed Equiatomic TiNi Alloy, *Scripta Materialia*, v. 52, no. 12, 2005, pp. 1341-1346.
- [9] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy and G. Eggeler, Ni₄Ti₃-Precipitation During Aging of NiTi Shape Memory Alloys and its Influence on Martensitic Phase Transformations, *Acta Materialia*, v. 50, no. 17, 2002, pp. 4255-4274.
- [10] K. Otsuka, X. Ren, Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys, *Progress in Materials Science*, v. 50, 2005, pp. 511-678.
- [11] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, Y. Khmelevskaya, K.E. Inaekyan, V. Demers, S. Dobatkin and E.V. Tatyannin, Structure and Properties of the Ti-50.0at.% Ni Alloy After Strain Hardening and Nanocrystallizing Thermomechanical Processing, *Submitted to Materials Transactions JIM*, 2005.
- [12] T. Waitz, V. Kazykhanov and H.P. Karnthaler, Martensitic Phase Transformations in Nanocrystalline NiTi Studied by TEM, *Acta Materialia*, v. 52, no. 1, 2004, pp. 137-147.

CHAPITRE 3

ARTICLE #2: OPTIMIZATION OF THE COLD ROLLING PROCESSING FOR CONTINUOUS MANUFACTURING OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

Présentation

Cet article est consacré à l'obtention des paramètres de laminage à froid optimaux pour lesquels le matériau nanostructuré génère des propriétés fonctionnelles maximales de façon reproductible. L'alliage Ti-50.26at.%Ni est laminé à froid en variant sa réduction d'épaisseur ($\epsilon=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5$ et 2), la tension appliquée dans la bande laminée ($F_1 = 10, 25$ et 50% de la limite d'écoulement du matériau) et les conditions de lubrification. Ces échantillons sont par la suite recuits à 400°C pendant 1h (conditions optimales déterminées à l'article #1) afin d'obtenir des structures nanocristallines, des sous-structures de dislocations ou bien un mélange des deux. L'évolution de la qualité des surfaces ainsi que des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles de l'alliage est étudiée par microscopie optique et par des essais DSC, de microdureté, de traction et de contrainte générée.

Il a été observé que plus le taux de laminage augmente, plus le potentiel de nanocristallisation augmente, produisant ainsi une augmentation des valeurs de la contrainte générée des échantillons laminés et recuits. Aussi, il a été montré que l'augmentation de la force de tension pendant le laminage diminue les forces de laminage, diminue la différence entre l'épaisseur réelle du produit laminé et l'épaisseur voulue mais augmente les longueurs moyenne et maximale des microfissures suite à la déformation sévère. Pour un cycle unique, il est possible de conclure que la réduction d'épaisseur $\epsilon=1.5$ obtenue avec l'application d'une force de tension égale à 10% de la limite d'écoulement du matériau ($0.1\sigma_y$) et d'une huile minérale produit un échantillon droit, sans microfissure et qui, après un PDA= 400°C , manifeste des propriétés fonctionnelles presque deux fois plus grandes que le même matériau ayant une structure polygonisée ($\epsilon=0.3+400^\circ\text{C}$). Ce deuxième article a été accepté pour publication dans *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.07.016.

OPTIMIZATION OF THE COLD ROLLING PROCESSING FOR CONTINUOUS MANUFACTURING OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

V. Demers¹, V. Brailovski¹, S.D. Prokoshkin², K.E. Inakyan²

¹Ecole de technologie superieure, 1100 Notre-Dame Str. West,
Montreal (PQ) H3C 1K3, Canada

²Moscow Institute of Steel and Alloys, Leninsky prosp. 4, Moscow 119 049, Russia

3.1 Abstract

A \varnothing 1.0 mm Ti-50.26at%Ni wire is cold rolled by varying its thickness reduction (true thickness reduction from $\epsilon = 0.25$ to 2.0), the back and forward pulling tensions applied to the strip (from 0.1 to 0.5 of the material yield stress, σ_y) under dry and lubricated conditions, and then annealed to obtain a nanoscale grain structure or polygonized dislocation substructure, or their mixture. For the as cold worked material, calorimetry, microhardness and optical microscopy are used to evaluate the quantity of the amorphized and ultrafine-grained phases, their mechanical properties, and the surface quality of the material. For the annealed material, tensile testing and recovery stress measurement are used to evaluate the mechanical and shape memory properties. It is found that for the same level of cold work, increasing the pulling tension leads to a decrease in the roll force and to a closer correspondence between the rolled product thickness and the set-up thickness. The higher the cold work reduction, the higher the quantity of the amorphized and ultrafine-grained phases and the higher the recovery stresses obtained after post-deformation annealing. On the other hand, the higher the thickness reduction, the larger the number of microcracks appearing on the samples' edges. The average and the maximum lengths of the microcracks increase as the pulling stress applied to the strip increases. Lubrication decreases the average length of the microcracks, but does not affect their maximum length. From a functional properties perspective, lubricated cold rolling with a thickness reduction of $\epsilon = 1.5$ using back and forward pulling tensions of $0.1\sigma_y$ constitute optimal processing conditions, which allow a better trade-off between higher values of recovery stresses and the structural integrity of the sample.

Keywords: Cold rolling, post-deformation annealing, thermomechanical processing, nickel-titanium shape memory alloys, amorphous alloys, nanocrystalline structure

3.2 Introduction

Shape Memory Alloys (SMA) are attractive for many applications because they exhibit unique properties such as shape memory effect, superelasticity, corrosion resistance and biocompatibility (Duerig et al. 1990). Wang et al. (2002) observed that conventional nanostructured and fine-grained metals and alloys demonstrate properties significantly superior to those of the coarse-grained ones. As SMA functional properties being strongly structure-sensitive, it is reasonable to suppose that they can be improved through a proper variation of their crystalline structure. Valiev et al. (2000) showed that the refinement of the crystalline structure by severe plastic deformation (SPD) eliminates the majority of the problems, such as porosity and contamination, which are generally associated with the creation of ultrafine grained materials by means of powder metallurgy or rapid quenching. The major problem in applying the SPD technique lies in the fact that it requires very high strains for obtaining an UFG structure. Waitz et al. (2004) used high-pressure torsion (HPT) technique to study the phase transformation of nanocrystalline shape memory alloys. They proposed that the martensitic transformation is completely suppressed for grains size less than 60 nm. Pushin et al. (2002) used high temperature equal-channel angular pressing technique (ECAP at 350, 400 and 500°C) to produce ultrafine grained structure. They showed that the minimum average grain size varies from 200-500 nm according to the temperature of the process and these grains contain a subgrain structures with a high density of dislocations.

Koike et al. (1990) indicated that the cold rolling of Ti-Ni alloy leads to their partial bulk amorphization and crystal refinement at thickness reductions as low as 50-70 %. This technique is thus reasonably considered as a valuable alternative to the HPT and ECAP techniques. For the Ti-Ni alloy, Nakayama et al. (2001) concluded that an annealing of the partially amorphous structure issued from cold rolling allows the formation of a stable homogeneous nanocrystalline structure, while Brailovski et al. (2006) managed to optimise

this technology to obtain an outstanding complex of functional properties for binary Ti-Ni alloys. Brailovski et al. (2006) observed by TEM study (table 3.1) that the cold working and post-deformation annealing of Ti-Ni alloys is responsible for different types of material microstructures, depending on the cold work intensity (Well-Developed Dislocation Substructure [WDDS] and/or amorphous/nanocrystalline structures) and the post-deformation annealing conditions (subgrains/grains or nanograins).

Table 3.1

Material microstructures depending on the cold work intensity and post-deformation annealing (adapted from Brailovski et al. 2006)

	low $e=0.3$	high $e=1$	severe $e=2$
<u>As cold-rolled</u>	Strain hardening process formation of a well-developed dislocation substructure (WDDS)	Strain hardening amorphization & nanocrystallization process formation of the WDDS, nanocrystalline and amorphous structures	Amorphization and nanocrystallization process formation of a mixed nanocrystalline (2-8 nm) and amorphous structure (approximately 50%/50%)
<u>After annealing (PDA=400°C)</u>	Polygonization process subgrains growth (0.3-0.5 μm) [the dislocation density remains high]	Combined polygonization and nanograin growth process subgrain/grain growth (0.2-1 μm)	Crystallization & nanograin growth process normally distributed nanograins (20 to 120 nm) [nanostructure does not contain high dislocation density]

It was also shown that the higher the plastic deformation intensity, the higher the level of crystal refinement and amorphization, and the higher the potential for nanocrystallization. This improvement was achieved, however, at the expense of material integrity, because numerous microcracks appeared on the rolled strip edges, which had to be removed prior to the material application. This work is aimed at optimizing the cold rolling conditions in order to increase attainable cold work strains, and thus, the functional properties of the material, while preserving material integrity.

3.3 Experimental procedures

The study is divided into two main technological stages, which correspond (a) to the cold rolling and (b) to the post-deformation annealing of the Ti-50.26at%Ni shape memory alloy. During the first stage, the Ti-Ni samples are prepared by cold rolling and characterized by differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness (HV) and optical microscopy, in order to assess the influence of the rolling parameters on the quantity of the amorphized and ultrafine grained material, its mechanical characteristics, and structural integrity. During the post-deformation annealing stage, the cold worked samples are heat-treated at a constant temperature of 400 °C (1 h), and then characterized by tensile testing and recovery stress measurement (σ_r) to assess the influence of the rolling parameters on the mechanical and functional properties of the Ti-50.26at%Ni alloy.

3.3.1 Equipment

The cold rolling experiments are carried out on a *FENN* four-high laboratory rolling mill with tool steel work rolls and backup rolls measuring 32 and 108 mm in diameter, respectively, and 165 mm in width (figure 3.1). The mill is driven by a 5.6 KW, DC motor providing a separating force of up to 136 KN and a rolling speed up to 0.25 m/s. The roll force (F_R) is measured with two load cells placed below the bearing blocks of the work rolls, while the linear roll speed of the strip is calculated from the tachometer situated on the motor shaft. To maintain the back and the forward tensions in the strip, a spooler and a take-up reel system composed of two *Dusterloh* hydraulic motors are used (54 Nm at 100 bar). Each of these pulling tensions is measured by a pair of load cells symmetrically placed on each side of the motor supporting structure, and horizontally aligned with the rolled wire. The roll force and the back/forward pulling tension are controlled and recorded using the *LabView 8.3* data acquisition software. At the entry side of the mill, a light paraffinic mineral oil is sprayed on the strip with an air pressure nozzle.

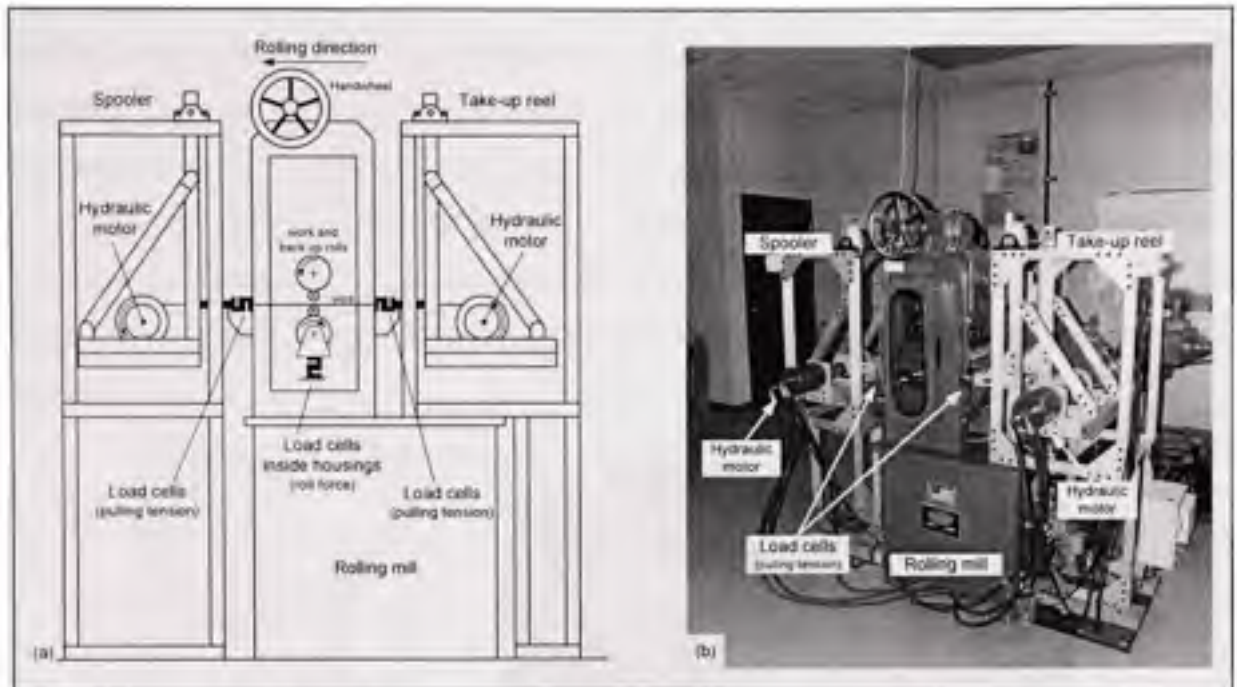


Figure 3.1 (a) Schematic view and (b) photograph of the combined arrangement: rolling mill and pulling tension system.

A *Perkin-Elmer Pyris* Differential Scanning Calorimeter is used to measure the crystallization and grain growth enthalpies of the cold worked samples (ΔH). The Vickers microhardness measurement (HV) is carried out with an *Instron Wilson Tukon 2100*, while the tensile test is performed with the home test bench described in Demers et al. (2006). The room-temperature microhardness (microcrack-insensitive) and tensile (microcrack-sensitive) tests are used to evaluate mechanical properties and their repeatability. The same home testing bench used before is used to obtain the constraint recovery stress data (σ_r), but this time, it is equipped with a thermal chamber. The fractographies are taken with a *Leitz Laborlux12MES* optical microscope equipped with a CCD camera to count the number and measure the length of microcracks on the sample edges.

3.3.2 Material and sample preparation

A 1 mm \varnothing Ti-50.26at%Ni wire supplied by the *Special Metals Co.* was first completely annealed at 700 °C (1 h), and then cold rolled (number of passes between 1 and 6) to reach $e = 0.25$ to 2 logarithmic thickness reductions ($e = \ln[h_0/h]$), annealed at 400 °C (1 h), and

finally, water-quenched to room temperature. The cold worked strain $e = 2$ could not be exceeded because splitting of the ribbon occurred during rolling due to the ductility limitations of the material (figure 3.2a). The annealing temperature and time are held constant in this study because Demers et al. (2006) concluded that they correspond to the optimum annealing conditions, as far as the functional properties of the given alloy are concerned. Figure 3.2b-d presents a cross-sectional view of the samples between cold rolling passes.

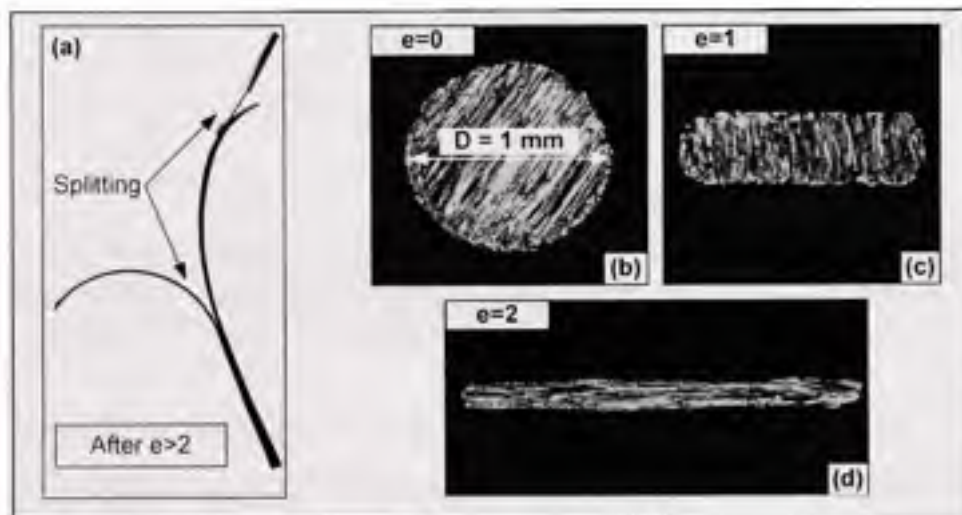


Figure 3.2 (a) photograph of a typical failed sample due to excessive cold rolling; (b-d) transversal views of the cold rolled sample.

3.3.3 Application of the back and forward tensions

Generally, applying the back and forward tensions on the strip allows the strip to be kept flat, as well as a reduction of roll forces, and the satisfactory coiling of the strip. Given that the mechanical characteristics of the material depend on the level of the prior cold work, it was decided to set the back and forward tensions for each subsequent rolling pass as a fraction of the true yield stress measured in the material after the preceding rolling pass. Figure 3.3 presents the stress-strain curves of the Ti-50.26at%Ni samples for different logarithmic thickness reductions (e) which are used to determine the true yield stresses after the 1st, 2nd, 3rd, 4th and 5th rolling passes, and to then calculate the pulling tensions applied on the strip during cold rolling for every pass.

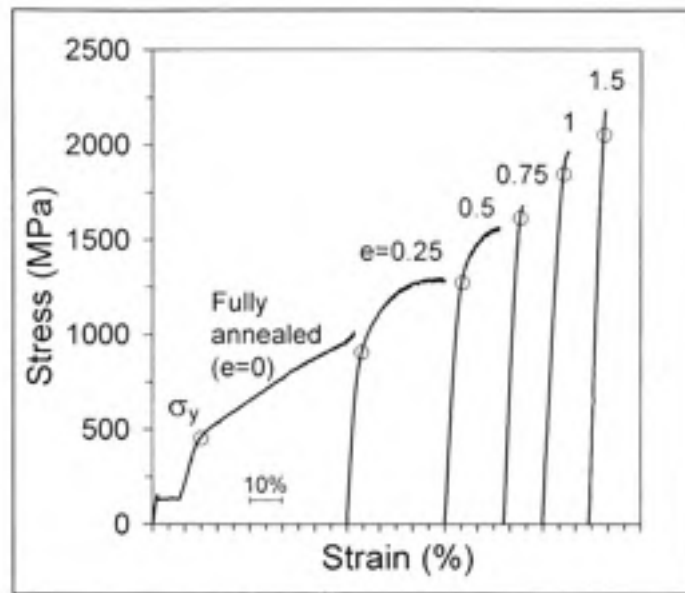


Figure 3.3 Stress-strain curves from which the true yield stress of the material is determined according to the level of cold rolling (curves are shifted for reasons of clarity and open circles represent the yield stress, σ_y).

Table 3.2 presents a calculation of the pulling tensions for each rolling pass. For the first three passes, relatively high tensions are applied (10, 25 and 50 % of the yield stress of the entering material), and for the last three passes, a tension as low as possible is applied in order to guarantee strip straightness, because applying high pulling tensions during the last rolling passes would cause the rupture of the severely strain-hardened ribbon.

Table 3.2

Calculation of the pulling tensions according to the true yield stress of the entering material

Pass no.	e	----- (MPa) -----			
		σ_y	$0.1\sigma_y$	$0.25\sigma_y$	$0.5\sigma_y$
0	annealed	400	—	—	—
1	0.25	850	40	100	200
2	0.5	1200	85	210	425
3	0.75	1600	120	300	600
4-5-6	1-1.5-2	1800-2200	30	30	30

Table 3.3 summarizes the details concerning the processing and the characterization of the material.

Table 3.3

Summary of the experimental procedure

Material processing		
Test	Procedure	
Primary annealing	700°C; (1h)	
Logarithmic thickness reduction (c)	e=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 Roll speed: 30 (mm/s) Pull. tensions (MPa): 0.1-0.25-0.5 σ_y	
Post-deformation annealing (PDA)	400°C; (1h)	
Material characterization		
Test	Sample	Procedure
Differential scanning calorimetry (DSC)	L \approx 3 mm 10-50g	Crystallization : 20 to 500 at 50°C/min.
Microhardness (HV)	L \approx 25 mm $T_{test} = 20^\circ\text{C}$	Load: 200-500g HV = 10 measures
Tensile test (UTS)	L \approx 70 mm $T_{test} = 20^\circ\text{C}$	3 measures until fracture $\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ sec}^{-1}$
Recovery stress (σ_r)	L \approx 70 mm	Constant-strain Scanning : 20 to 250°C

3.4 Results

3.4.1 Cold rolling parameters

The roll separating force measured during the cold rolling of the wire is plotted in figure 3.4 as a function of the thickness reduction for three levels of pulling tensions, and for lubricated and dry rolling conditions. Due to the progressive strain-hardening of the alloy, the roll forces increase as the thickness reduction increases. Lubrication does not have a significant effect on the roll force except, for the severe plastic deformation ($e = 2$).

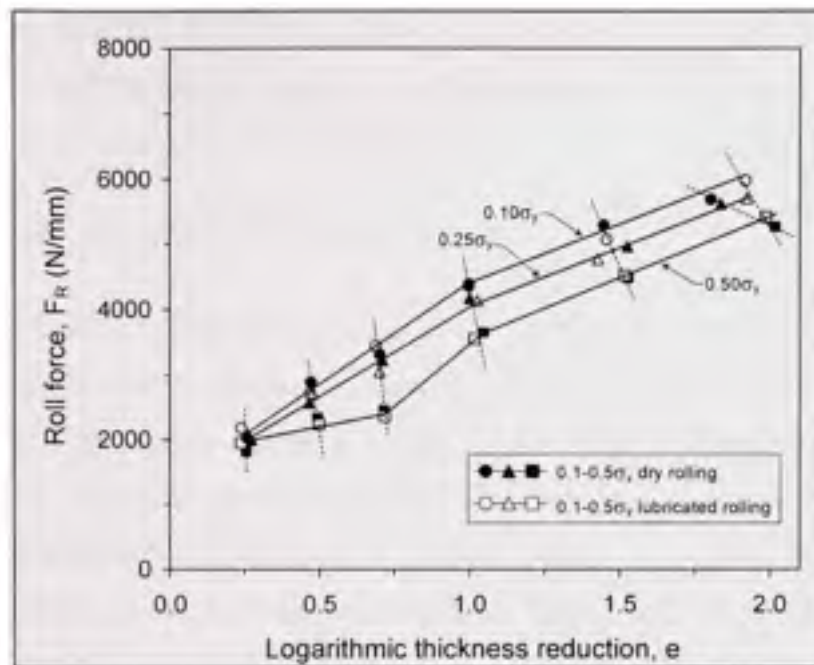


Figure 3.4 Roll force as a function of thickness reduction, pulling tension and lubrication conditions.

For the same level of cold work, an increase in the pulling tension leads to a decrease in the roll force, and therefore to a closer correspondence between the rolled product thickness and the set-up thickness. This result can be explained as follows: if the equal back and front tensions are applied simultaneously, the height of the friction hill is depressed (caused by the greater effect of the front tension), thus producing a total reduction in the roll force.

Mielnik (1991) showed that the difference between the rolled product thickness and the set-up thickness can be assessed as $\Delta h \propto R C \mu (\sigma - \sigma_t)$, where C is the elastic deformation parameter (depends on the modulus of elasticity and Poisson ratio of the rolls), μ is the friction coefficient, R is the radius of the work rolls, σ is the average flow stress between the entry and the exit of the rolls, and σ_t is the mean forward and backward tension. For a relatively low level of cold work ($e = 0.25-0.75$), the softness of the material results in the rolled product thickness not really being affected by either the pulling tension or by lubrication conditions. This is represented in figure 3.4 by the almost vertical dashed lines. After $e = 1-2$, the difference between the set-up (nominal) reduction and the measured

reduction “ ϵ ” is minimized as the pulling force increases and the lubricant is used. Therefore, for a given work roll material and radius, the smallest thickness of the strip is obtained when the tension is increased and the friction decreased.

3.4.2 Differential scanning calorimetry

Brailovski et al. (2007) studied the evolution of the structure after cold rolling by differential scanning calorimetry (DSC). During DSC testing of the Ti-Ni samples, the heat flow shows either endothermic or exothermic peaks (figure 3.5a), where the area under the peaks is proportional to the phase transformation enthalpy (endothermic peaks) or the crystallization, grain-growth and annihilation processes of the dislocations enthalpies (exothermic peaks). Ti-Ni alloys subjected to high/severe cold rolling ($\epsilon = 0.75$ and higher) contain amorphous matrix with embedded nanocrystals. Zhilyaev et al. (2002) showed that exothermic peaks measured by DSC represent principally contributions from both crystallization and grain growth phenomena and, this result will be taken into account in the framework of this study.

Figure 3.5b shows the combined crystallization and grain-growth enthalpies value (ΔH positive) as a function of the thickness reduction for different pulling tensions and lubrication conditions. Assuming that the High Pressure Torsion (HPT) of Ti-Ni alloys (cold work strain of up to $\epsilon = 7$) results in a fully amorphized material with the highest potential for nanocrystallization, the exothermal heat flow measured by Brailovski et al. (2007) is taken as a reference value. It therefore becomes possible to estimate the potential for nanocrystallization of the cold rolled samples by comparing their ΔH values with that of the identical material subjected to HPT. This estimation is represented by a second y-axis in figure 3.5b.

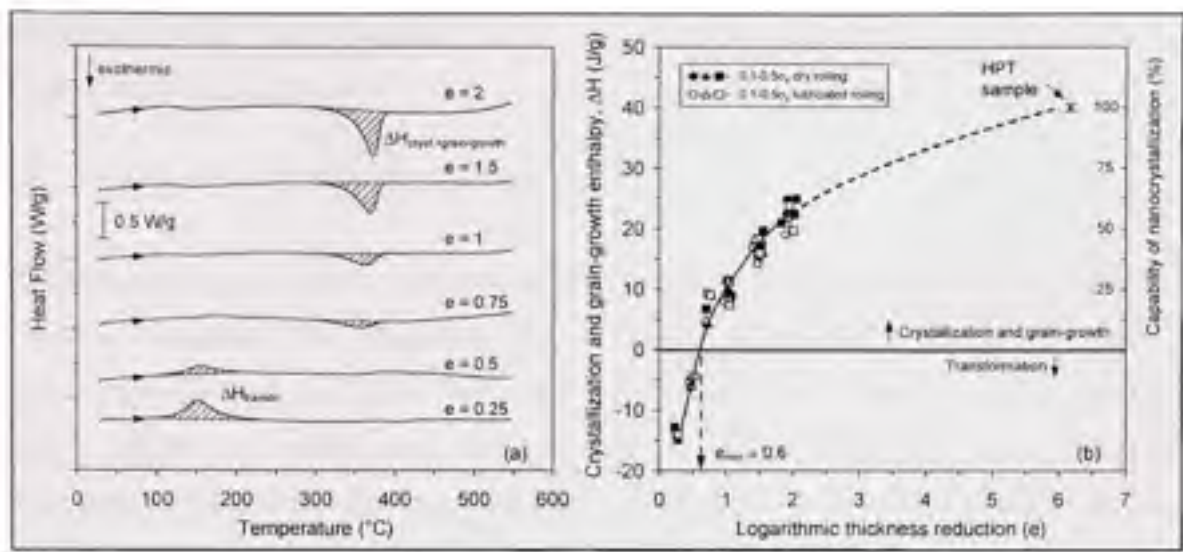


Figure 3.5 (a) DSC thermograms for different cold work strains; (b) combined enthalpy of the crystallization and grain growth phenomena and potential for nanocrystallization as a function of thickness reduction, pulling tension and lubrication conditions for Ti-50.26at%Ni (scanning rate = 50 °C/min).

It can be seen in figure 3.5 that during conventional strain hardening (e up to 0.6), the martensitic transformation is gradually suppressed by a progressive increase in the number of obstacles for interface movement. For thickness reductions greater than $e = 0.6$, the measured enthalpy shows that the transformation yields to the crystallization of the amorphous phase formed during cold rolling and to the growth of both new and existing grains. For Ti-50.26at%Ni alloy, threshold value $e = 0.6$ represents therefore the minimum thickness reduction resulting in the beginning of the amorphization process.

Buschow (1983) determined that the higher the crystallization enthalpy, the higher the volume fraction of the amorphous and ultrafine-grained phases, and the higher the potential for the formation of a uniform nanoscale grain structure after annealing. For $0.6 < e < 1$ thickness reductions, amorphization and grain refinement are not predominant: the quantity of the amorphous and ultrafine grain phases in the material remains relatively small (less than 25 %). Severe cold rolling ($e = 1.5-2$) however causes a significant increase in the absolute values of crystallization and grain-growth enthalpies, corresponding to an increase in the amorphous and ultrafine phase quantities of up to 60 %. Figure 3.5b also shows that

lubrication and the pulling tension do not significantly influence the amorphization and crystal refinement processes.

3.4.3 Tensile and microhardness testing

Both isothermal tensile testing until fracture and microhardness measurements are performed at room temperature. The evolutions of the Ultimate Tensile Strength (UTS*) and the Vickers microhardness (HV) are presented in figure 3.6 as a function of the thickness reduction (ϵ) for as cold rolled and annealed materials. In this study, the values of the tensile testing may represent the maximum strength of the alloy or the stress needed for crack propagation, and the notation "UTS*" is used to represent either of these two parameters. The tensile test (microcrack-sensitive) and the microhardness (microcrack-insensitive) are used to evaluate mechanical properties and the scatter of the tests.

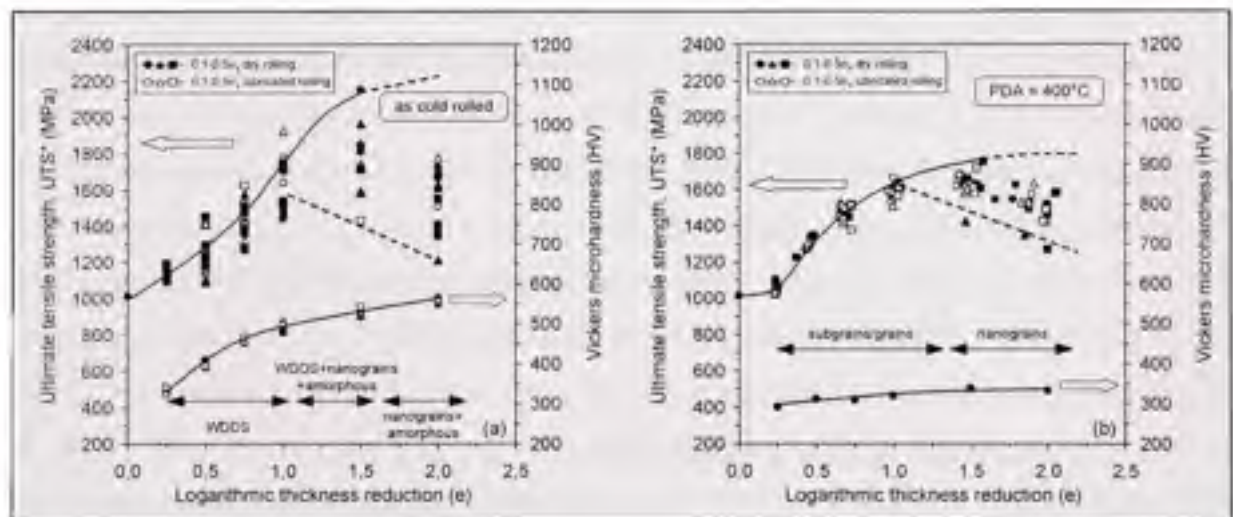


Figure 3.6 Ultimate tensile strength (UTS*) and Vickers microhardness (HV) as a function of the thickness reduction for Ti-50.26at%Ni: (a) as cold rolled; (b) annealed at 400°C.

For the as cold rolled samples, the results of the tensile testing show a large variation of UTS* after low-high thickness reductions and present an important scatter in fracture stress after severe plastic deformation ($\epsilon = 1.5-2$). The results of the destructive tensile testing of the annealed samples can be summarized as follows: being very repetitive for low levels ($\epsilon =$

0.25-0.5), they show an increasing dispersion for higher levels of the logarithmic strain ($\epsilon = 0.75-1$), and present also an important scatter and even decrease in fracture stress after severe plastic deformation ($\epsilon = 1.5-2$), thus reflecting (in both thermomechanical conditions) a higher number of microcracks caused by severe rolling. It should be noted however that even if the sample were to undergo premature failure, lubrication would seem to minimize variations in UTS* measurements for annealed sample. In other words, lubrication renders the process more constant from a mechanical properties perspective.

Microhardness measurements taken at the center of the as cold rolled samples are not sensitive to the microscopic cracks, and thus allow an evaluation of the material mechanical resistance, especially for the severe cold work strain. For the cold worked samples, microhardness increases rapidly when the thickness reduction increases from $\epsilon = 0.25$ to 0.75, and then continues to increase, but slowly, for high and severe plastic deformations ($\epsilon = 1-2$). During the strain hardening and the beginning of amorphization ($\epsilon = 0.25-0.75$), lubrication does not affect microhardness values. When the thickness reduction exceeds $\epsilon = 1$, the lubricated samples (open marks) seem to be detached from dry rolled samples (black marks). However, we cannot conclude definitively on this difference because the variation in measurements is in the mean standard deviation (SD). After cold rolling and post-deformation annealing processing, the increase of the microhardness values between low and severe cold work strain is low (less than 50 HV). An annealing (400°C) restores the shape memory properties and the hardness measurement is affected by a deformation plateau (see figure 3.3 after $\epsilon = 0$: plateau around 140 MPa) producing a larger indentation compared to the same material without deformation plateau (see figure 3.3 after $\epsilon = 0.25$ for example). Hornbogen and Kobus (1993) concluded that it is not possible to evaluate the mechanical resistance of the Ti-Ni SMA with microhardness measurements when the specimen is in its stable martensitic phase.

Further, we cannot conclude on the significance of the pulling tension variations on the UTS* and HV. In short, the results presented in figure 3.6 consolidate the fact that cold rolling significantly increases the material resistance, but produces a sample that is much more brittle and sensitive to surface defects.

3.4.4 Recovery stress

One of the most important functional properties of shape memory alloys is the recovery stresses that can be generated upon heating. Figure 3.7 presents the evolution of the recovery stress limit (σ_r^{lim}) as a function of an initial induced strain (ϵ_i) for different thickness reductions. For the Ti-50.26at%Ni alloy, the maximum recovery stress (σ_r^{max}) occurs at an optimum prestrain of around $\epsilon_i(\sigma_r^{\text{max}}) \sim 7\%$. Figure 3.7 shows that the recovery stress potential can be significantly improved through thermomechanical processing. In contrast, a significant scatter in the recovery stress values seen in figure 3.7d reflects a premature failure of the severely rolled material ($e = 2$) during recovery stress measurements. Lubrication and pulling tension apparently do not affect the recovery stress measurements.

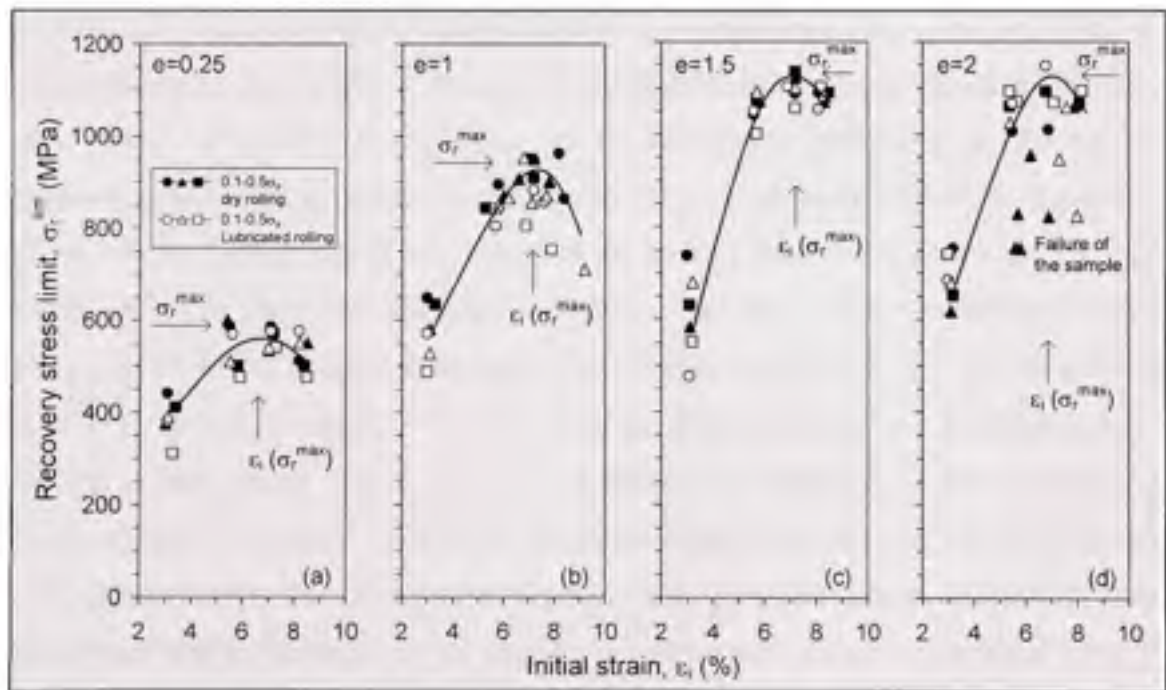


Figure 3.7 Recovery stress limit as a function of initial strain for different thickness reductions after PDA = 400 °C for Ti-50.26at%Ni.

Figure 3.8 presents maximum recovery stresses (σ_r^{max}) measured for cold rolled and annealed material as a function of thickness reduction for each lubrication and pulling conditions. It should be noted that the samples were deformed at room temperature for substantial

experimentation time saving. If the initial deformation had been carried out at temperature close to M_s (below $-40\text{ }^\circ\text{C}$ for this alloy), the maximum recovery stress values (figure 3.7) would be increased approximately by 100 MPa, and thus to tend towards the values obtained in our previous study (Brailovski et al. 2006). Also, Brailovski* et al. (2006) demonstrate that the recovery stress potential of the $e = 0.5 + 400\text{ }^\circ\text{C}$ processed alloy is not significantly increased compared to $e = 0.25 + 400\text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, it was decided to omit this thickness reduction ($e = 0.5$) as the recovery stress is concerned.

The evolution of σ_r^{max} can be divided into three zones. In the first zone ($e =$ up to 0.6), an increase in cold work heightens the true yield stress of the alloy, making it possible to improve its potential to generate recovery stresses. In the second zone ($e = 0.6$ to ~ 1.0), cold rolling gives rise to the formation of the well-developed dislocation substructure (WDDS) and relatively small quantities of nanocrystalline and amorphous structures (see figure 3.5). A subsequent annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$ leads to the polygonization/subgrain growth in the WDDS, to the growth of existing nanograins, and to the nanocrystallization of the remaining amorphous structure (Brailovski et al. 2006), but in this zone, only a relatively small impact of these structural modifications on the recovery stress generation is observed. The critical thickness reduction getting a significant increase in recovery stresses compared to the strain-hardened structure can be estimated graphically starting at $e_{\text{critical}}(\sigma_r^{\text{max}}) = \sim 1.0$ and ending at $e = \sim 1.5$. In the third zone ($e = \sim 1.5$ to 2.0), the deformation of the material causes the formation of the mixed nanocrystalline and amorphous structures. After annealing, this structure contains normally distributed austenite nanograins (20-120 nm for equiatomic alloy). Consequently, the dislocations are stored at the grain boundaries rather than in substructures inside the grains. This specific microstructure generates the highest recovery stresses that are obtained in this study. In this zone, the physical limit of the material is reached with the failure of the samples after a thickness reduction $e = 2$ as seen from the tensile test results (see figure 3.8).

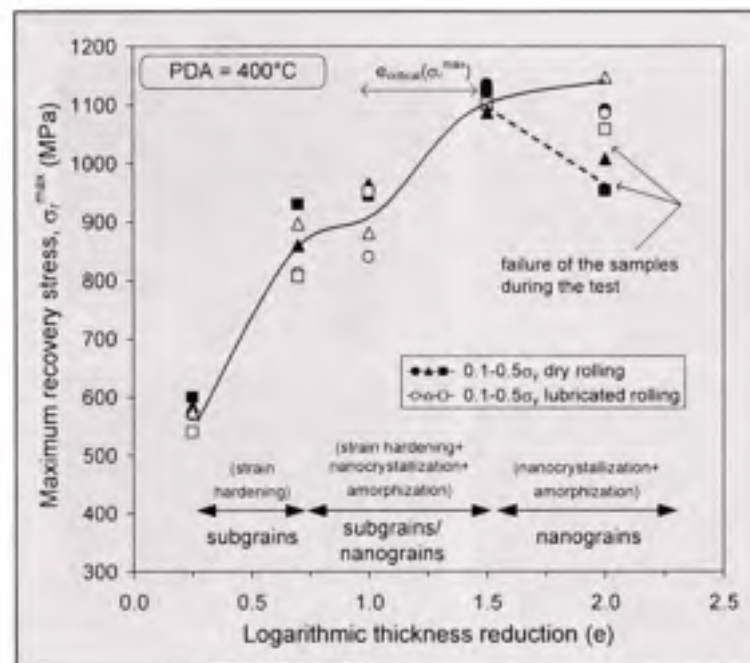


Figure 3.8 Maximum recovery stress as a function of thickness reduction after PDA = 400 °C for Ti-50.26at%Ni.

3.5 Optical microscopy

So far, we have seen that severe plastic deformation with excessive strain causes significant variations in UTS and σ_r values (see figure 3.6a and figure 3.7d for $e = 2$) because of an increasing number of defects related to the processing. Figure 3.9 shows the edges of representative samples after severe cold rolling and two levels of pulling tension. The arrows show microscopic cracks (white arrows) or possible microcrack initiation sites (open arrows). After cold rolling at $e = 1.5$, the defects are small (less than $2 \mu\text{m}$) and do not represent a real limitation in terms of the recovery stress potential (see figure 3.7c). An increase in cold work strain up to $e = 2$, worsens the situation. The number and length of defects are also amplified when the pulling tension increases (see figure 3.9b-d). These microcracks cause a premature failure of the samples during recovery stress generation (see figure 3.7d).

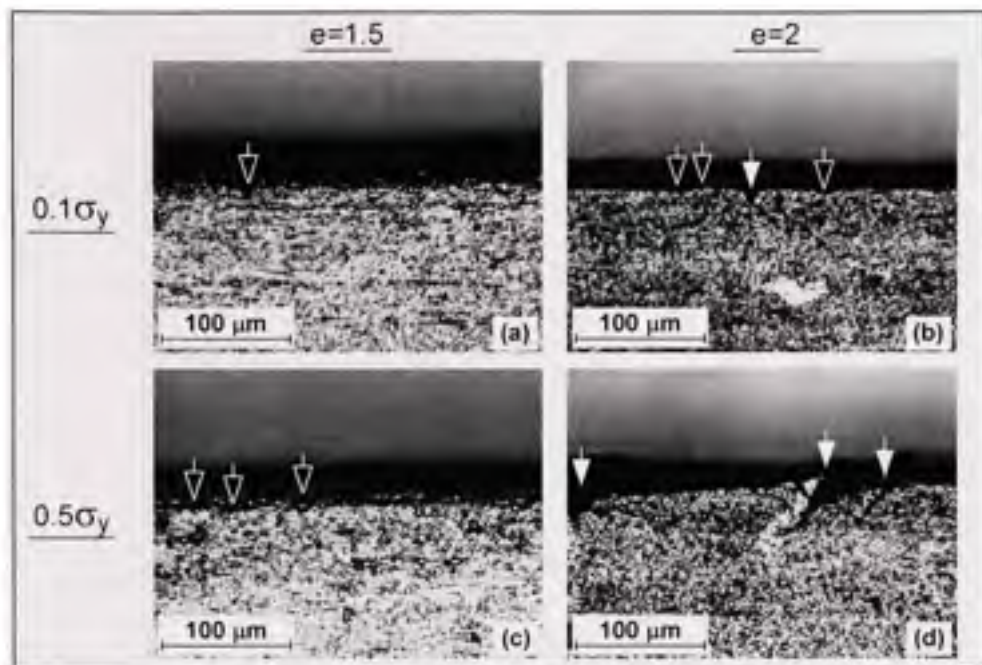


Figure 3.9 Fractographies of the edge of the as cold rolled samples ($e = 1.5$ and 2) after lubricated rolling and two levels of pulling tension ($\sigma_T = 0.1$ and $0.5\sigma_y$) showing critical defects occurring during severe cold rolling ($e = 2$).

In order to quantify the length and the number of surface defects, a microcrack count is carried out over a control length of 6 mm on severe cold rolled samples ($e = 2$). Figure 3.10a shows that an average length (a_m), a standard deviation (SD) and a maximum length (a_{max}) of the microcracks increase when the pulling tension increases. The pulverization of the mineral oil during rolling seems to have a beneficial effect on a_m values, while a_{max} remains unchanged and SD increases. Figure 3.10b presents the average length of the 10 largest microcracks (R_z), as commonly used in surfaces topography measurements. This parameter makes it possible to reveal samples having large (and therefore dangerous) microcracks. The greater the pulling tension, the greater the crack length, indicating that an increase in pulling tension amplifies the number of significant defects on the edges of rolled samples.

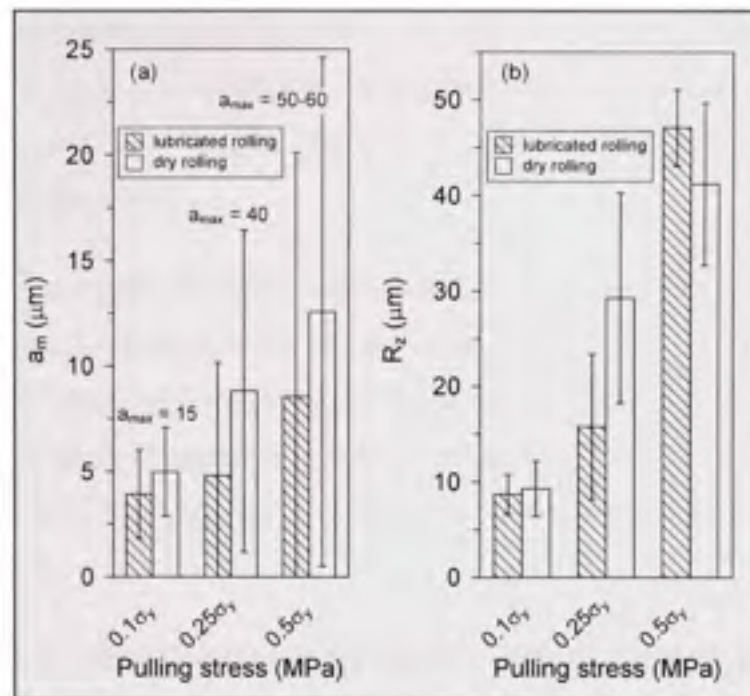


Figure 3.10 (a) Average length of microcracks [a_m] and (b) average length of 10 largest microcracks [R₂] for each rolling condition after maximum thickness reduction (e = 2).

3.6 Discussion

DSC experiments (figure 3.5b) lead to a predictable conclusion that the cold rolling level generating the highest potential of nanocrystallization is $e = 2$ (equivalent to $\epsilon_{eng} \sim 85\%$). This maximum level of deformation is considered to be the fundamental limit in the case of conventional cold flat rolling of Ti-Ni alloys, irrespective of the pulling tension and lubrication conditions, as a result of significant defects created during processing (figure 3.9).

Given that Ti-Ni SMAs are intended to be used as active elements in actuators, surface defects represent a significant limitation in terms of their life span. Therefore, from a practical point of view, a cold work strain of $e = 1.5$ is defined as a trade-off intensity of cold work, which provides high recovery stresses, while preserving the structural integrity of the material (figure 3.8 and figure 3.9).

It is observed that lubrication limits the creation of microcracks under maximum thickness reduction conditions ($e = 2$). Moreover, lubrication (mineral oil) also decreases the temperature of the strip, and renders the process more constant, thereby contributing positively from all perspectives.

For a given friction coefficient, the greater the pulling tension, the closer the correspondence between the rolled product thickness and the set-up thickness. However, this is achieved at the expense of the product integrity, because increasing the pulling tension intensifies the creation and propagation of microscopic cracks (see figure 3.9b-d). To produce precise and straight strips exempt of microcracks, it is therefore recommended to apply low pulling tensions (about $0.1\sigma_y$).

It can reasonably be assumed that after an annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$, the thickness reduction $e = 1.5$ results in a nanocrystalline structure close to that obtained with $e = 2 + \text{PDA} = 400\text{ }^\circ\text{C}$ because the mechanical/functional properties obtained are similar. Moreover, DSC experiments after $e = 1.5$ cold rolling gives an exothermal heat flow corresponding to 40 % of that measured for the fully amorphized HPT-processed material (figure 3.5b), which is only slightly lower than after $e = 2$ cold rolling. TEM analyses must be carried out to support our assumption that an $e = 1.5$ cold rolling strain constitutes a lower threshold value which, after an annealing, results in a homogeneously nanocrystallized Ti-50.26at%Ni material.

The mechanical testing of annealed samples (figure 3.6a) shows that an optimal thickness reduction $e = 1.5$ is characterized by a higher testing repeatability as compared to the maximum cold rolling level of $e = 2$. This is explained by a higher surface quality for the samples in the former case (see figure 3.9). Premature fracturing of the sample after $e = 2$ (observed in figure 3.6a) is due to the presence of microcracks varying between 2 and $60\text{ }\mu\text{m}$ (figure 3.10a). The correlation between the mechanical and the functional properties can be described according to three zones of thickness reduction (figure 3.6b vs. figure 3.8). For a low deformation ($e = 0.3\text{-}0.75$), the higher the Vickers microhardness (HV), the higher the recovery stress as well, while for a high deformation ($e = 0.75\text{-}1$), both the microhardness and the recovery stresses increase steadily. However, for the zone of interest ($e = 1\text{-}2$), the

mechanical properties (HV) do not manifest any significant increase, while the recovery stresses increase considerably (up to $e = 1.5$), however being hardly scattered (after $e = 2$).

Future works should take into account the material resistance to repetitive stress recovery (thermomechanical fatigue) in order to support the selection of the $e = 1.5$ cold rolling, together with a $0.1\sigma_y$ pulling tension and lubrication as optimum conditions for the processing of nanostructured binary Ti-Ni alloys.

3.7 Conclusions

The processing of Ti-Ni samples was carried out through cold rolling by varying the thickness reduction, the pulling tension applied to the strip, and the lubrication conditions. The rolled material was characterized using differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness (HV), tensile testing, recovery stress measurements (σ_r) and optical microscopy. Processing the Ti-50.26at%Ni alloy by severe cold rolling ($e = 1.5-2$), followed by an annealing (400 °C), forms a nanocrystalline structure in which a stable substructure size is too large to fit into the grain structure and where the dislocations are stored at the boundaries. Such a nanocrystalline structure results in an increase in the true yield stress of the material, while the absence of a dislocation substructure combined with a relatively low level of transformation yield stress, decreases the risk of triggering deformations by slip mechanisms.

The maximum thickness reduction that can be generated by cold rolling is $e = 2$. This cold work intensity induces a large quantity of microscopic cracks on the sample edges, which in turn, causes a random failure of the samples during tensile and recovery stress experiments. From an industrial point of view, an increase in cold work strain from $e = 1.5$ to 2, which results in a relatively modest increase in recovery stresses (less than 5 %) is therefore not justified.

For the same level of cold work, an increase in pulling tension leads to a decrease in roll forces and to a closer correspondence between the rolled product thickness and the set-up thickness. However, it was found that the length of microcracks, produced during severe cold

rolling, increases with the pulling tension. Moreover, lubrication renders the process more constant and decreases the average length of microcracks, but does not however, seem to affect the maximum length of the surface defect after severe cold working.

The main practical conclusion of this work is that the cold rolling of binary Ti-Ni SMAs with a thickness reduction of $e = 1.5$ combined with the application of a $0.1\sigma_y$ pulling tension and a light mineral oil lubricant are defined as optimum processing conditions which, after annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), result in precise and straight strips with no microcracks, and which manifest exceptional functional properties such as recovery stresses as high as 1100 MPa, which is almost twice higher than for the conventional coarse grains Ti-Ni SMA with polygonized dislocation substructure ($e = 0.3 + 400\text{ }^\circ\text{C}$).

Due to the deformation mode (i.e. cold rolling), it is inevitable to create a textured material. Logically, the higher the pulling tension during rolling, the higher the crystallographic texture because the external force helps the plastic deformation flow. After low and high cold worked strains ($e = 0.25-0.75$), the use of different pulling forces does not seem to change systematically the mechanical response of the alloy (see figure 3.6b). After high and severe cold work strains ($e=1-2$), the texture evolution is certainly more ambiguous because the cold rolling produces a bimodal structure (nanograins dispersed in the amorphous matrix). This microstructural aspect should be studied by X-ray texture analysis in a future study.

3.8 Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada, the Ministry for Education and Research of the Russian Federation and NanoQuebec.

3.9 References

Brailovski, V., Prokoshkin, S., Inaekyan, K., Korotitskiy, A., Glezerc, A., 2007. Structure and properties of Ti-Ni shape memory alloys processed by severe cold rolling and high pressure torsion "In press", Proceedings of SMST'07, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.

- Brailovski*, V., Prokoshkin, S.D., Khmelevskaya, I.Y., Inaekyan, K.E., Demers, V., Bastarache, E., et al., 2006. Interrelations between the properties and structure of thermomechanically-treated equiatomic Ti-Ni alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 438-440 SPEC ISS 597-601.
- Brailovski, V., Prokoshkin, S.D., Khmelevskaya, I.Y., Inaekyan, K.E., Demers, V., Dobatkin, S.V., et al., 2006. Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing, *Mater. Trans.* 47 (3) 795-804.
- Buschow, K.H.J., 1983. Stability and electrical transport properties of amorphous Ti_{1-x}Ni_x alloys, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 (3) 563-571.
- Demers, V., Brailovski, V., Prokoshkin, S., Inaekyan, K., Bastarash, E., Khmelevskaya, I., et al., 2006. Functional properties of nanostructured Ti-50.0 at % Ni alloys, *J. ASTM Int.* 3 (6).
- Duerig, T.W., Melton, K.N., Stockel, D., Wayman, C.M., 1990. Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann Ltd, Essex.
- Hornbogen, E., Kobus, E., 1993. Characterization of Shape Memory Alloys by Hardness Indentations, *Prakt. Metallogr.* 30 (10) 507-520.
- Koike, J., Parkin, D.M., Nastasi, M., 1990. Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling, *J. Mater. Res.* 5 (7) 1414-1418.
- Mielnik, E. M., 1991. Metalworking science and engineering. New York.
- Nakayama, H., Tsuchiya, K., Umemoto, M., 2001. Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys, *Scr. Mater.* 44 (8-9) 1781-1785.
- 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 Matériaux* 27 (3) 77-88.
- Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., Alexandrov, I.V., 2000. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2) 103-189.
- Waitz, T., Kazykhanov, V., Karnthaler, H.P., 2004. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM, *Acta Mater.* 52 (1) 137-147.
- Wang, Y., Chen, M., Zhou, F., Ma, E., 2002. High tensile ductility in a nanostructured metal, *Nature* 419 (6910) 912-915.
- Zhilyaev, A.P., Nurislamova, G.V., Surinach, S., Baro, M.D., Langdon, T.G., 2002. Calorimetric measurements of grain growth in ultrafine-grained nickel. *Mater. Phys. Mech.* 5 23-30.

CHAPITRE 4

ARTICLE #3: THERMOMECHANICAL FATIGUE OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

Présentation

Le but de cet article est de maximiser la stabilité des propriétés mémoire de forme ainsi que la vie en fatigue d'un alliage Ti-Ni lors de chargements thermomécaniques répétés pour des échantillons nanostructurés et microcristallins. L'alliage Ti-50.26at.%Ni est laminé à froid ($\epsilon=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5$ et 2) en utilisant les conditions optimales déterminées à l'article #2 et recuit à 400°C pendant 1h (conditions optimales déterminées à l'article #1). Ces échantillons sont sollicités de façon cyclique en : 1) déformation récupérable sous charge nulle, 2) génération de contrainte et 3) déformation récupérable sous charge constante.

Cette étude a permis de conclure que le taux de travail à froid optimal est situé entre $\epsilon=0.75$ et $\epsilon=2$ dépendamment du mode de sollicitation, du niveau de stabilisation et du nombre de cycles à la rupture requis par une application. Dans une perspective de stabilité des propriétés, il a été observé qu'une augmentation du taux de travail à froid produit une augmentation de la déformation récupérable et de la contrainte générée au premier cycle, en plus de maximiser la stabilité de ces deux paramètres pendant la répétition des cycles thermomécaniques. Dans une perspective de vie en fatigue, il a été montré que le nombre de cycles à la rupture augmente lorsque le taux de travail à froid augmente à partir de l'état recuit jusqu'à un taux modéré ($\epsilon=0.25$), atteint une valeur maximale suite à un haut taux de travail à froid ($\epsilon=0.75$ ou 1 selon le mode de sollicitation) et par la suite, diminue pour des taux de travail à froid sévère ($\epsilon=1.5-2$). Ce troisième article a été soumis à la revue *Materials Science and Engineering: A* en octobre 2008.

THERMOMECHANICAL FATIGUE OF NANOSTRUCTURED TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

V. Demers¹, V. Brailovski¹, S.D. Prokoshkin², K.E. Inaekyan¹

¹Ecole de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame Str. West,
Montreal (PQ) H3C 1K3, Canada

²Moscow Institute of Steel and Alloys, Leninsky prosp. 4, Moscow 119 049, Russia

4.1 Abstract

A Ø 1.0mm Ti-50.26 at.% Ni wire is cold rolled by varying its true thickness reduction from $e = 0.25$ to 2.0 and then annealed (400°C, 1 hour) to obtain a nanoscale grain structure or a polygonized dislocation substructure, or a mixture of both. The Ti-Ni alloy is characterized using three complementary fatigue measurement techniques: a) stress-free recovery, b) constrained recovery, and c) assisted two-way shape memory effect (ATWSME). These experiments are used to determine the degradation of the material and the number of cycles to failure during thermomechanical cycling.

The optimal cold worked processing is situated between $e = 0.75$ and 2, followed by the post-deformation annealing at 400°C, depending on the solicitation mode, the level of stabilization and the required number of cycles to failure. In terms of the degradation of properties, the higher the preliminary cold work intensity, the higher both the recoverable strain (ϵ_r) and the recovery stress (σ_r) during the first cycle and the higher the stability of these values during the repetition of thermomechanical cycles. From the perspective of fatigue life, the number of cycles to failure increases as the cold work increases from quenched to moderate intensity ($e=0.25$), and then reaches a maximum value after high cold working ($e=0.75$ or 1 according to the solicitation mode) and finally decreases after severe cold working ($e = 1.5$ to 2). Therefore, it can be stated that the optimal cold working intensity increases if high level of stabilization of the functional properties is needed and decreases if a high number of cycles prior to failure is required.

Keywords:

Thermal cycling, thermomechanical cycling, nickel-titanium shape memory alloys, cold rolling, post-deformation annealing, nanostructured material

Nomenclature

SMA	Shape memory alloy(s)
e	Logarithmic thickness reductions
PDA	Post-deformation annealing
TRMT	Temperature range of martensitic transformation
ATWSME	Assisted two-way shape memory effect
A_s, A_f	Austenite start, finish ($^{\circ}\text{C}$)
M_s, M_f	Martensite start, finish ($^{\circ}\text{C}$)
R_s, R_f	R-phase start, finish ($^{\circ}\text{C}$)
T^{σ}	Imposed heating temperature during constrained recovery ($^{\circ}\text{C}$)
T^{ϵ}	Heating temperature during ATWSME ($^{\circ}\text{C}$)
ϵ_i	Initial (induced) strain (%)
ϵ_p	Permanent (residual) strain (%)
ϵ_{TW}	Two-way shape memory effect strain (%)
ϵ_M	Martensitic strain realized upon cooling during ATWSME (%)
ϵ_A	Austenitic strain realized upon heating during ATWSME (%)
ϵ_r	Recoverable strain (%)
σ_r	Recovery stress (MPa)
σ_{tr}	Transformation yield stress (MPa)
σ_y	True yield stress (MPa)

K	Strain hardening coefficient at plateau stage (MPa/%)
Δ_{cr}	Stress-free recoverable strain degradation rate (%)
Δ_{cr}	Constrained recovery stress degradation rate (%)
Δ_{cm}	ATWSME recovery strain degradation rate, (%/100 cycles)

4.2 Introduction

Nanocrystalline metals and metallic alloys have been the subject of numerous investigations in recent years. From an engineering application perspective, nanostructured and ultra-fine grained materials are characterized by high yield and fracture strength, reasonably high ductility, relatively low toughness and strain-hardening and superior wear resistance compared to conventional coarse-grained materials [1-3]. While extensive experimental data are available on the fatigue characteristics of conventional coarse and fine-grained metallic materials, knowledge is weak on this subject for ultra-fine grained and nanostructured materials.

Fatigue behaviour is generally studied either as stress- or strain-controlled fatigue (S-N or e-N approach using smooth specimen) or fatigue crack growth (fracture mechanics approach using pre-cracked specimens). For conventional coarse-grained materials, grain refinement represents an opportunity whereby the material may be both strengthened and toughened [4]. Grain refinement to the ultra-fine size and nanoscale may lead to an increase in the fatigue endurance limit (with the S-N approach), whereas many authors concur that the fatigue damage tolerance becomes substantially lower when compared to the coarse-grained materials [5-8]. This latter deleterious effect is reflected by a lower fatigue crack growth threshold stress intensity factor (ΔK_{th}) and a higher fatigue crack growth rate (da/dN). It appears that on one hand, higher strength of nanostructured materials decreases the risk of crack nucleation on nominally smooth surfaces, resulting in a higher endurance limit. On the other hand, however, a large number of grain boundaries within a nanostructured material promotes crack propagation by the release of the elastic energy associated with the storage of dislocations at triple junctions, resulting in a decrease in the crack path tortuosity and a lower

ΔK_{th} [5:7]. In other words, the fatigue properties of nanostructured materials are higher than those of coarse or fine-grained ones as long as there is no crack initiation. An increase in the fatigue endurance limit represents a great advantage for nanostructured materials, but the low resistance to fatigue crack growth may limit their range of applications.

Shape memory alloys (SMA) are used as active materials for applications that require large-scale motions and low equipment weight (high work density). The shape memory transition in Ti-Ni alloy is based on the reversible thermoelastic martensitic transformation. Generally speaking, martensite-austenite transformation, linked to shape recovery, can occur either one or many times and appears a) under stress in isothermal (superelastic effect) or variable temperature (shape memory effect) conditions, or b) in a stress-free state during temperature scanning through the temperature range of martensitic transformation (TRMT). Fatigue resistance of SMA is therefore related to the phenomena of the creation and accumulation of defects during repetitive thermally- or stress-induced martensitic transformations [9]. Moreover, fatigue analysis of SMA implies the study of both the stability of the shape memory characteristics and the durability of the material. Industrial applications such as thermal valve control, tube coupling or electrical connectors require a number of operation cycles, on the order of 10 to 10^4 cycles [10]. Thus, fatigue studies of SMA consider conventional (single-phase) and thermomechanical fatigue, the latter related to the thermoelastic martensitic transformation phenomena.

Conventional fatigue assumes the cyclic loading of a stable single-phase SMA. Holtz et al. [11] found that stable martensite and stable austenite have similar threshold stress intensity factors (around $\Delta K_{th}=3$ MPa \sqrt{m}) and that this value decreases as the load ratio (R) increases. He et al. [12] reported that for equiatomic Ti-Ni alloy in austenitic phase, the fatigue fracture toughness varies between $\Delta K_{IC}=40-50$ MPa \sqrt{m} , which are values comparable to those obtained with some aluminium or steel alloys. From fatigue crack growth results on Ti-Ni, it can be concluded that stable austenite and martensite have higher fatigue resistance than the same material subjected to repetitive stress-induced martensitic transformations [9]. Given that SMA are almost exclusively used for their superelastic effect (SE) or shape memory

effect (SME), there are a substantial number of studies involving phase transformation cycling (mechanical, thermal, and thermomechanical).

Phase transformation fatigue

The term of mechanical fatigue is applied to superelastic cycling. Mechanical cycling through the direct and reverse martensitic transformation generally causes a decrease in the transformation yield stress and an increase in the permanent strain. Data regarding superelastic cycling are numerous for conventional Ti-Ni alloys (see for example [13-15]).

Thermal fatigue is obtained when martensitic transformation is realized under repetitive thermal scanning between M_f and A_f temperatures (under zero deformation of the sample). Pure thermal cycling leads to the shift and stabilization of the transformation temperatures and data for this type of cycling are equally abundant as that for conventional Ti-Ni alloys (see for example [16;17]).

Thermomechanical fatigue is observed when the temperature and effective stress (or strain) vary in repetitive: a) stress-free shape recovery, b) constrained stress recovery, or c) assisted two-way shape memory effect (ATWSME) under constant-stress. Repetitive shape recovery in stress-free and constant-stress conditions is characterized by an increase in permanent strain, whereas repetitive constrained recovery leads to a decrease of recovery stresses. Thus far, thermomechanical cycling in stress-free and constrained recovery conditions has not been widely studied (see [18;19]), while thermal cycling under constant stress has been studied for conventional [13;20-22] or ultrafine-grained Ti-Ni alloys [23], but in both cases, only for a limited number of cycles ($N < 100$ cycles). To the best of the authors' knowledge, the combination of the three complementary testing modes proposed in this study is novel and allows better understanding of the SMA's potential as actuator material.

The goal of this work is to establish the thermomechanical fatigue response of the Ti-Ni polygonized structure, nanocrystalline structure and combination of both, each generated by cold rolling and post-deformation annealing. It is seen as a continuation of our previous works [24-27].

4.3 Experimental procedures

4.3.1 Proposed approach

Figure 4.1 presents the three fatigue measurement techniques used in this study: a) stress-free recovery, b) constrained recovery and c) Assisted Two-Way Shape Memory Effect (ATWSME) experiments.

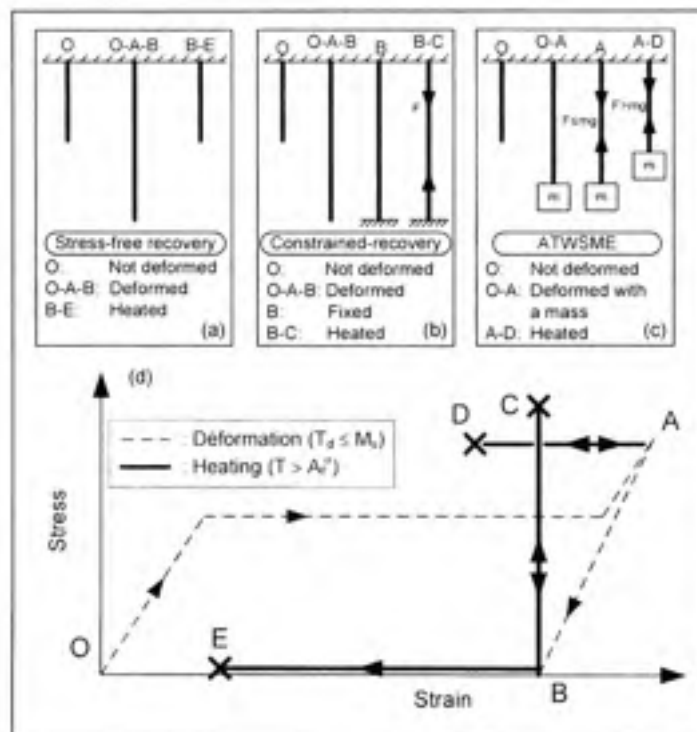


Figure 4.1 Schematic representation of the multiple-cycle techniques to measure: (a) recoverable strain using the stress-free recovery technique; (b) recovery stress using the constrained recovery technique; (c) recoverable strain under constant stress using the ATWSME technique; and (d) these three techniques represented in the stress-strain space.

The stress-free recovery test (figure 4.1a) corresponds to the case in which the sample reaches the maximum value of recoverable strain (ϵ_r), but where the recovery stress is absent ($\sigma_r = 0$). To realize the complete cycle, the sample is deformed up to a certain level of ϵ_r (figure 4.1d, path: O-A), released (A-B), heated up to A_f (B-E) and then cooled. This situation models an idealized actuator requiring a high stroke and negligible force generation.

The constrained recovery experiment (figure 4.1b) represents the case in which the sample reaches the maximum value of recovery stress (σ_r), but where the recoverable strain is absent ($\epsilon_r = 0$). The sample is initially deformed up to a certain initial strain ϵ_i (O-A), released (A-B), fixed, and then thermally cycled through the temperature range of martensitic transformation (B-C). This situation models an idealized actuator requiring a high force and negligible stroke generation.

The ATWSME (figure 4.1c) experiment shows the situation when the sample lifts a given payload ($\sigma_r = \text{constant}$). The sample is initially deformed up to an initial strain ϵ_i (O-A) and then thermally cycled through the temperature range of martensitic transformation (A-D) to generate a recoverable strain (ϵ_r). This experiment models an actuator requiring mechanical work production, by repetitive lifting of a given payload with a given stroke.

By combining the results of these complimentary fatigue testing modes, a recovery stress/recoverable strain diagram can be built, as illustrated in figure 4.2. For a given number of cycles, the data from these three experiments allow the σ_r - ϵ_r working space for the alloy to be delimited. This diagram will evolve in respect to the number of heating-cooling cycles, thus reflecting the degradation of the material as a function of the number of cycles applied.

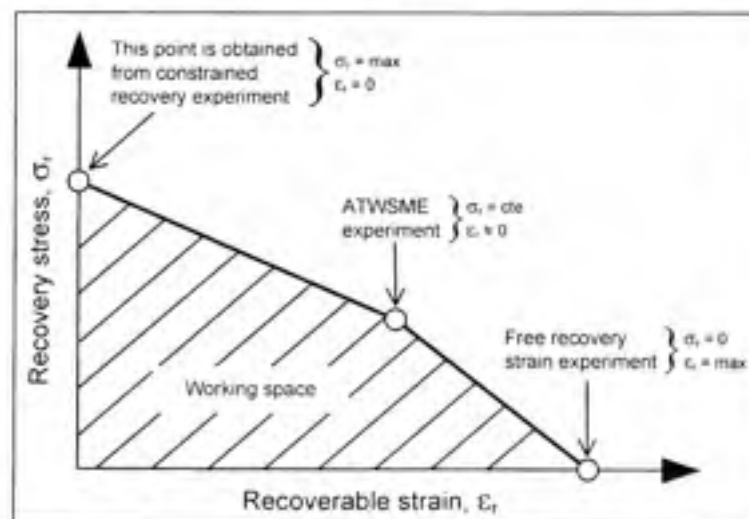


Figure 4.2 Illustration of a working space built from: a) stress-free recovery, b) constrained recovery, and c) ATWSME data.

4.3.2 Materials and equipment

A \varnothing 1 mm wire Ti-50.26at%Ni wire supplied by the *Special Metals Co.* was annealed at 700°C (1h), cold rolled to reach $e = 0.25, 0.75, 1, 1.5$ and 2 logarithmic thickness reductions ($e = \ln[h_0/h]$), where h_0 and h_1 are the specimen thickness before and after rolling. The wire was then annealed at 400°C (1h), and finally water-quenched to room temperature. To consider the same cross section area than moderate cold rolled sample, the reference specimen (designated “quenched” in this study) was cold rolled at $e=0.25$, then fully annealed at 700°C (1h), and finally water-cooled to room temperature. Temperatures of the direct and reverse martensitic transformations after different cold work strains followed by post-deformation annealing (PDA=400°C) were obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and are given in table 4.1. The DSC testing was performed using a *Perkin-Elmer Pyris DSC* in the -150 to 200°C temperature range with a scanning rate of 10°C/min.

Table 4.1

Temperatures of martensitic transformation (°C) after cold work strain (e) and annealing (PDA, 1h)

e	PDA	direct transformation				reverse transformation	
		M_f	M_s	R_f	R_s	A_s	A_f
quenched		44	57	n/a	n/a	76	93
0.25	400	-10	cannot be separated		59	55	86
0.75		Thermally-induced martensitic transformation		48	59	43	81
1		cannot be observed		50	59	38	73
1.5		down to -150°C		49	59	38	68
2				49	59	36	65

The cold work strain $e=2$ cannot be exceeded because splitting of the sample occurs during rolling. This thickness reduction reaches the ductility limitation of the material. The number of passes varied between 1 and 6. The annealing temperature and time were maintained invariable in this study because they correspond to the optimum annealing conditions determined in [25], as far as the one-cycle functional properties of this alloy are concerned.

Rolling was performed using a *FENN* four-high laboratory rolling mill (5.6 KW DC motor) in lubricated condition (light paraffinic mineral oil) with pulling tension set at 10% of the value of the true yield stress ($0.1\sigma_y$) and a constant rolling speed of 30 mm/s. The optimization of these parameters was carried out in [26] to enhance the as-processed quality of the material.

Stress-free recovery cycling experiments were performed with an *Enduratec ELF 3200* testing machine using *WINTEST* specialized testing software for simultaneous measurement and recording of force and displacement data and a separate controller of the temperature conditions system.

Constrained recovery and ATWSME cycling experiments were carried out on a custom-made testing bench illustrated in figure 4.3. The heating was performed by the Joule effect (using a *Sorensen DLM 40-15* power supply) and the temperature was measured using a type-K thermocouple electrically isolated and wrapped with PTFE ribbon to the surface of the specimen. During the constrained recovery experiments, a LabView acquisition system allowed simultaneous measurement and recording of the force and temperature data. During ATWSME, the recoverable strain (ϵ_r) occurring during the payload lifting was monitored with a position controller implemented in a LabView acquisition system; simultaneous measurement and recording of displacement and temperature data were also performed.

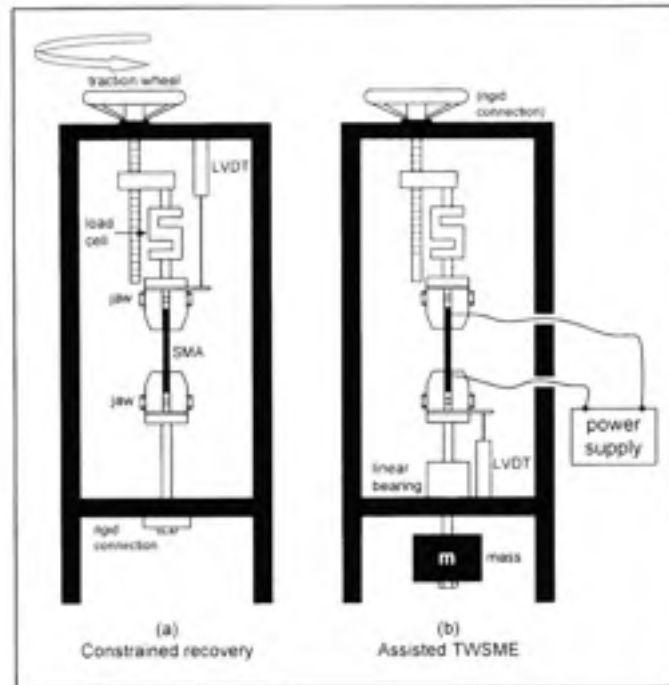


Figure 4.3 Fatigue test bench configurations to measure: (a) constrained recovery and (b) ATWSME responses.

4.4 Methodology

Stress-free recovery

Stress-free recovery experiments are used to determine a) the degradation of the material and b) the number of cycles to failure during stress-free recovery cycling after different thermomechanical treatments (quenched and $\epsilon = 0.25-2+400^{\circ}\text{C}$).

A specimen with an effective length of 50 mm is placed inside the jaws of the testing machine (*Enduratec ELF 3200*), deformed up to a given total strain at room temperature, then released to allow an elastic springback, and finally, set at an initial strain $\epsilon_i = 7\%$ (figure 4.4a). (Note that during single-cycle testing, it was shown that the maximum fully recoverable strain (ϵ_r^{max}) occurs at an initial induced strain varying between $\epsilon_i = 4-7\%$ for various treatments excluding quenching, and is a function of the cold work strain [27].) The unloaded specimen is heated up to the A_f temperature (table 4.1) and then cooled to room temperature. Complete martensitic transformation occurs during this temperature cycle. The

stress-free recovery fatigue study consists in the repetition of these steps and is carried out up to failure or run-out at 10^4 cycles. The test is interrupted if the value of the permanent strain (ϵ_p) is close to that of the initial strain (ϵ_i). Figure 4.4 illustrates a typical stress-free recovery response measured in stress-strain and strain-temperature spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles.

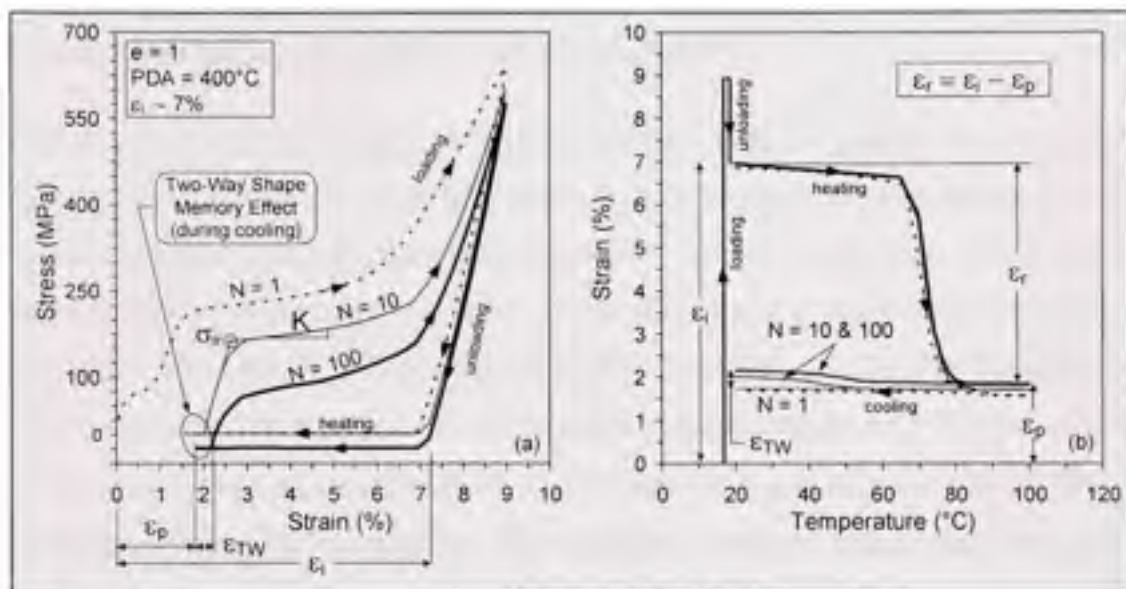


Figure 4.4 Representation of the stress-free recovery response measured in (a) stress-strain and (b) strain-temperatures spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $e=1+400^\circ\text{C}$.

The Two-Way Shape Memory Effect (TWSME) appears upon cooling, generating shape changes during direct martensitic transformation (ϵ_{TW}). The permanent strain (ϵ_p) represents the accumulation of the non-recoverable elongation induced by plastic deformation of the material. The recoverable strain (ϵ_r) represents the shape recovery upon heating and corresponds to the difference between the initial (ϵ_i) and the accumulated permanent (ϵ_p) strains. In addition, the transformation yield stress (σ_{tr}) and strain hardening coefficient at the plateau stage (K) can be extracted from the σ - ϵ curves (ex.: figure 4.4a): σ_{tr} is the minimum stress to reach the plateau and K is the minimum slope of this plateau stress. For an imposed initial strain (ϵ_i), the cycling through TRMT allows one to evaluate the evolution of these

strains (ϵ_{TW} , ϵ_p , ϵ_r) and stresses (σ_{tr} , K) as a function to the number of cycles (N). These results are reported in figure 4.7 and figure 4.8.

Constrained recovery

Constrained recovery experiments are used to determine a) the degradation of the material and b) the number of cycles to failure during fixed-support thermal cycling after different thermomechanical treatments (quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$).

A specimen with an effective length of 70 mm is placed inside the jaws of the testing bench (figure 4.3a), deformed up to a given total strain at room temperature, then released to allow an elastic springback producing an initial strain $\epsilon_i = 7\%$ (see figure 4.5a). (Note that this initial deformation is maintained invariable in this study because it provides the maximum recovery stress attainable with this alloy [26].) The constraint specimen is then thermally cycled between room temperature and an imposed heating temperature (T^σ) giving a certain level of recovery stress (σ_r ; figure 4.5b: N=1). As shown in figure 4.5b, after N=10-100, this σ_r can decrease during thermal cycling. The constrained recovery fatigue study was carried out up to failure of the sample or run-out of the test at $22 \cdot 10^3$ cycles. Figure 4.5 illustrates the typical constrained recovery response measured in stress-strain and stress-temperatures spaces after N=1, 10 and 100 heating-cooling cycles.

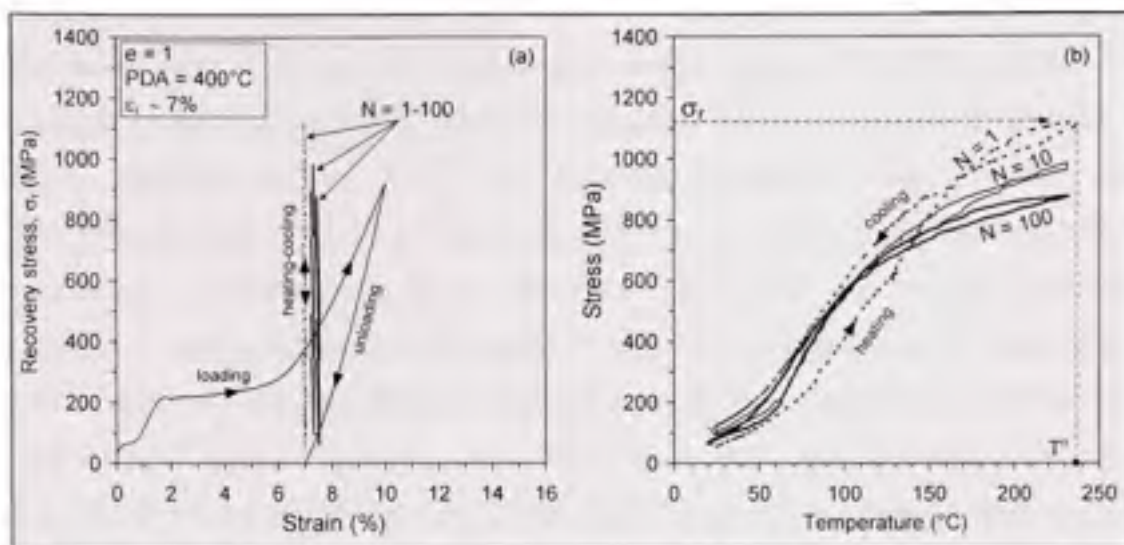


Figure 4.5 Representation of the constrained recovery response measured in (a) stress-strain and (b) stress-temperatures spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $e=1+400^\circ\text{C}$.

Note that complete reverse martensitic transformation is realized only for the highest imposed heating temperatures ($T^\sigma > 210^\circ\text{C}$), and that the use of a temperature below this limit results in an incomplete phase transformation. After failure of the sample (or run-out), a new test is performed with a new specimen with the same experimental steps, except that the thermal cycles are realized between room temperature and another T^σ giving another level of σ_r . For each test, incomplete or complete reverse martensitic transformation is generated by varying the imposed heating temperature between 70 and 250°C to obtain different initial recovery stress levels (σ_r) and to evaluate the evolution of σ_r as a function of the number of cycles (N). These results are reported in figure 4.9.

ATWSME

ATWSME experiments are used to determine the degradation rate of the material and the number of cycles to failure during thermal cycling under constant stress after different thermomechanical treatments (quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$).

A specimen with an effective length of 70 mm is placed inside the jaws of the testing bench (figure 4.3b), then deformed by a suspended weight (figure 4.6a). The applied stress corresponds to the load needed to reach the end of the transformation stress plateau. This stress is evidently a function of the materials' properties and therefore of the thermomechanical processing. The higher the cold work strain, the higher the transformation stress plateau and the applied stress. The latter varies from 190 to 320 MPa, which corresponds to strains varying from 5 to 6.2 %. This approach is based on the premise that at the end of the transformation plateau, the majority of the martensite variants are reoriented, thus allowing the approximate comparison of the full recovery strain potential for every cold work level. Figure 4.6 illustrates a typical ATWSME response measured in stress-strain and strain-temperature spaces for a given initial strain (ϵ_i) after $N=1, 10$ and 100 heating-cooling cycles. Martensitic (ϵ_M) and austenitic (ϵ_A) strain values represent the "cold" and "hot" strains, respectively, while the recoverable strain is $\epsilon_r = \epsilon_i - \epsilon_A$. The loaded specimen is then thermal cycled between room temperature and a heated temperature (T^c) required to generate an imposed recoverable strain (ϵ_r).

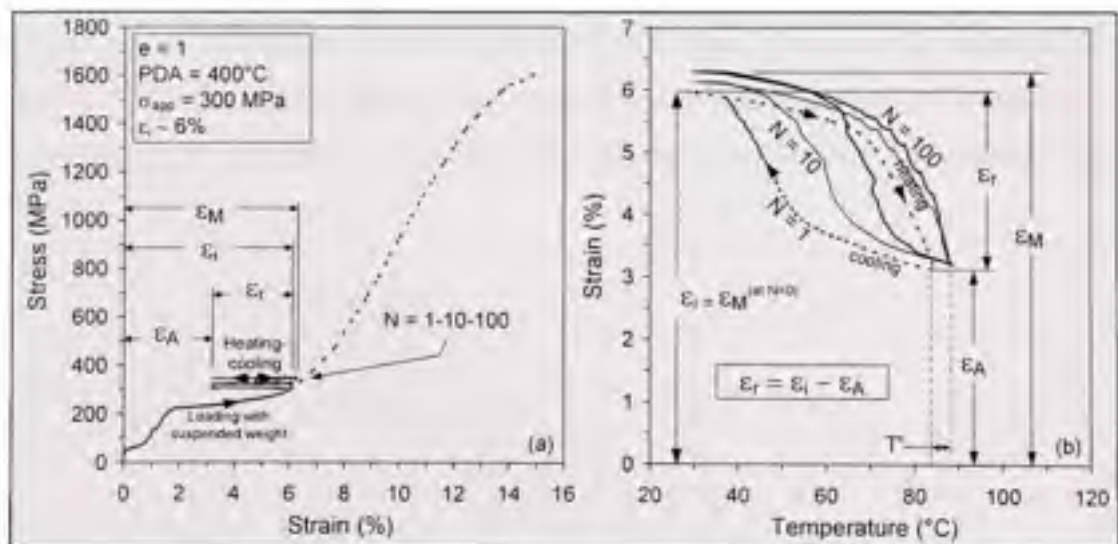


Figure 4.6 Representation of the ATWSME response measured in (a) stress-strain and (b) strain-temperatures spaces after $N=1, 10$ and 100 cycles for Ti-50.26at%Ni after $\epsilon=1+400^\circ\text{C}$.

The ATWSME fatigue study was carried out up to run-out at $22 \cdot 10^3$ cycles or until sample failure. After failure of the sample (or run-out of the test), the experiment was repeated with a new specimen, except that the thermal cycles are realized between room temperature and T^c corresponding to another value of ϵ_r . For each test, incomplete or almost complete martensitic transformation is generated by varying the recoverable strain between $0.75 < \epsilon_r < 4.5\%$, which results in an accumulation of the martensitic strain and in an ultimate failure of the sample. These results are reported in figure 4.12.

4.5 Results

4.5.1 Stress-free recovery

Initial (ϵ_i), permanent (ϵ_p), two-way (ϵ_{TW}) and recoverable (ϵ_r) strains obtained during stress-free recovery cycling are plotted in figure 4.7 according to the number of cycles for six different thermomechanical treatments (quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$). These results are obtained from the stress-temperature curves similar to those of figure 4.4a. As presented in figure 4.7, each experiment may culminate in sample failure (represented by crosses at N_f) or in test run-out at 10^4 cycles. For the quenched reference specimen, the experiment was interrupted at $N=1000$ cycles because the value of accumulated permanent strain combined with two-way strain was close to the total strain and therefore no further shape recovery was possible.

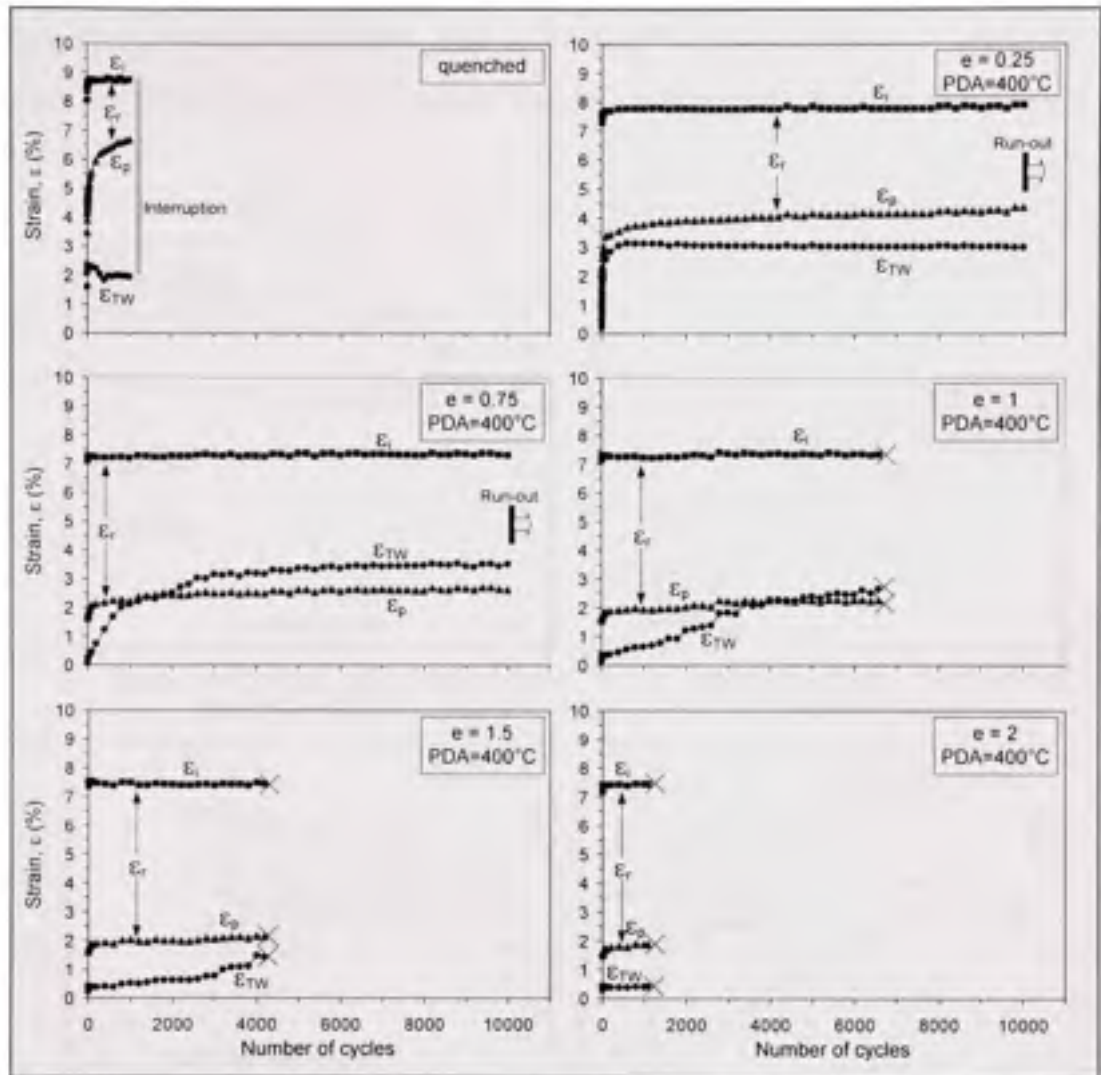


Figure 4.7 Evolution of the initial (ϵ_i), permanent (ϵ_p), two-way (ϵ_{TW}) and recoverable (ϵ_r) strains as a function of the number of cycles for Ti-50.26at%Ni after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ treatments.

For each thickness reduction, the recoverable strain (ϵ_r) is extracted from figure 4.7 and presented along with the two-way strain (ϵ_{TW}), transformation yield stress (σ_{tr}) and strain hardening coefficient at the plateau stage (K) as a function of the number of cycles, shown in figure 4.8. The two strain parameters (ϵ_r and ϵ_{TW}) represent the recoverable shape potential during heating and cooling, respectively, while the two stress factors (σ_{tr} and K) correspond to the minimum stress required to reach the plateau and the slope of this plateau stress (see figure 4.4a). Table 4.2, obtained from figure 4.8a, illustrates the material degradation rate in

terms of the ratio of the recoverable strain at the 1000th cycle to that at the 1st cycle. It should be noted that the complete stress-strain heating-cooling cycle can be reconstituted from figure 4.8a-d.

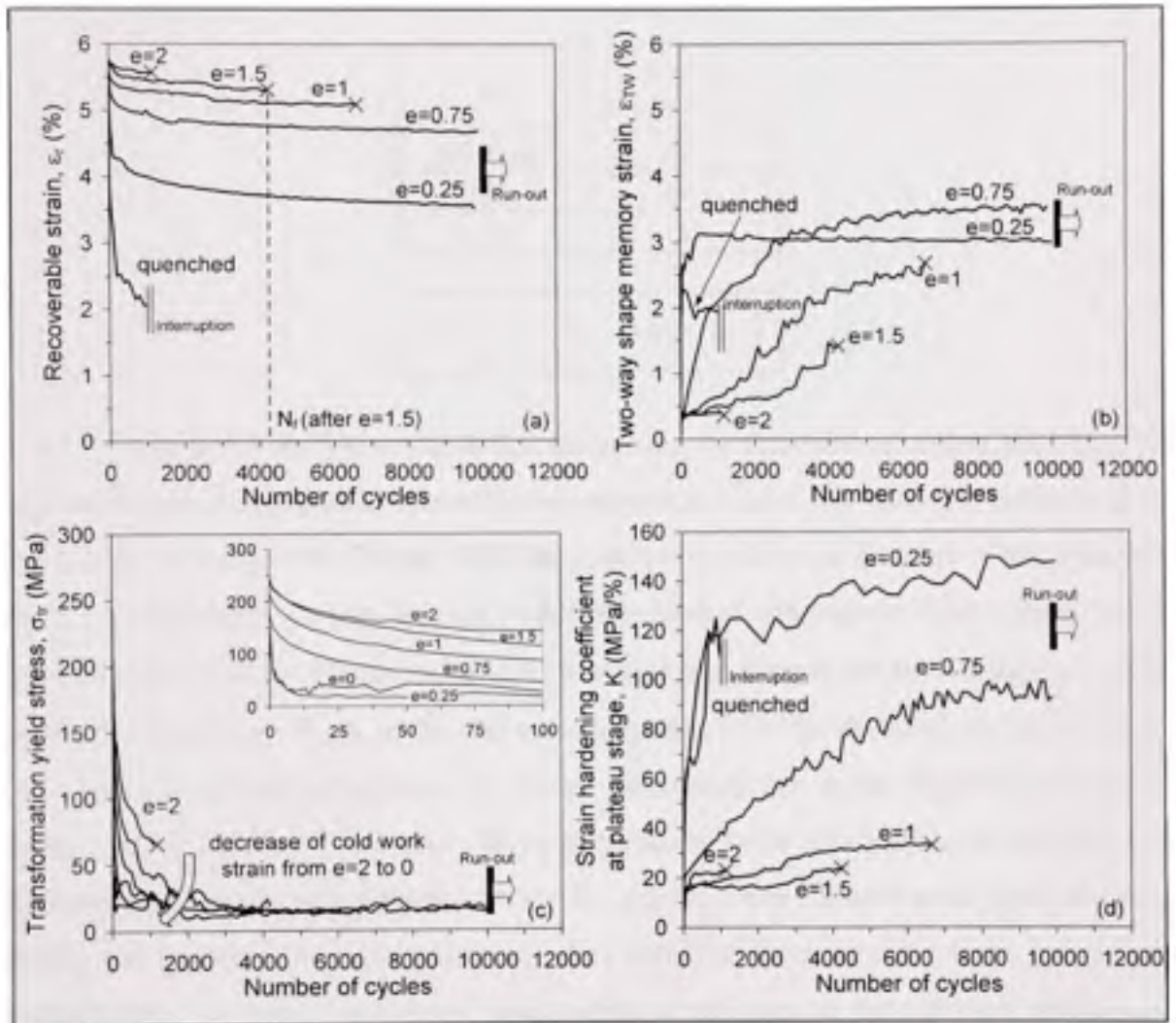


Figure 4.8 (a) recoverable strain [ϵ_r]; (b) two-way shape memory effect strain [ϵ_{TW}]; (c) transformation yield stress [σ_{tr}] and (d) strain hardening coefficient at the plateau stage [K] as a function of the number of cycles after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.

Table 4.2

Stress-free recoverable strain degradation rate, Δ_{er} (%)

e	Δ_{er} (%) $(\epsilon_r^{N+1} - \epsilon_r^{N=1000})/\epsilon_r^{N=1}$
quenched	55
0.25	30
0.75	15
1	8
1.5	5
2	3

It can be observed from figure 4.8a-b that the greater the thickness reduction, the higher the recoverable strain (ϵ_r) and the lower the two-way strain (ϵ_{TW}), but these are obtained at the cost of a lower fatigue life. During stress-free recovery cycling, an increase of the permanent strain (ϵ_p) decreases ϵ_r upon heating, while the internal microstress fields (generated by accumulation of lattice defects) induce the reverse shape changes during cooling (ϵ_{TW}). After an initial strain of $\epsilon_i = 7\%$, ϵ_r at the first cycle is around 5.6% for all levels of cold work, and the higher the thickness reduction, the lower the recoverable strain degradation rate (Δ_{er}) during cycling. As shown in figure 4.8b, two-way strain at the first cycle is relatively low for all thermomechanical treatments ($\epsilon_{TW} < 0.2\%$), and the lower the cold work strain, the more rapidly the two way strain increases and then stabilizes because the greater the material strengthening, the lesser the plastic deformation contributes to the two-way strain (ϵ_{TW}) generation. In addition, an increase in cold work from a quenched state to $e=0.75$ leads to an improvement in the fatigue life (N_f), but an additional increase in cold-work from $e=1$ to 2 results in a significant decrease in N_f (figure 4.8a).

The insert in figure 4.8c gives the transformation yield stress evolution during the first 100 cycles, and figure 4.8c demonstrates a drastic decrease during the first 1000 cycles followed by stabilization of this parameter at a value of about 25 MPa. Figure 4.8d demonstrates that the slope of the plateau remains practically unchanged for the high-to-severe cold works

($e=1-2$ after $N \approx 100$ cycles), whereas it increases gradually ($e=0.75$) or drastically ($e=0.25$) for the low-to-moderate cold works.

4.5.2 Constrained recovery

Recovery stresses (σ_r) obtained during fixed-support thermal cycling are plotted in respect to the number of cycles for different thermomechanical treatment (quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$) in figure 4.9. These results are obtained from the stress-temperature curves similar to those of figure 4.5a. As presented in figure 4.9, each experiment may culminate in sample failure (represented by crosses at N_f) or in test run-out at $22 \cdot 10^3$ cycles. The imposed heating temperatures (T^σ) for each experiment are also indicated in figure 4.9.

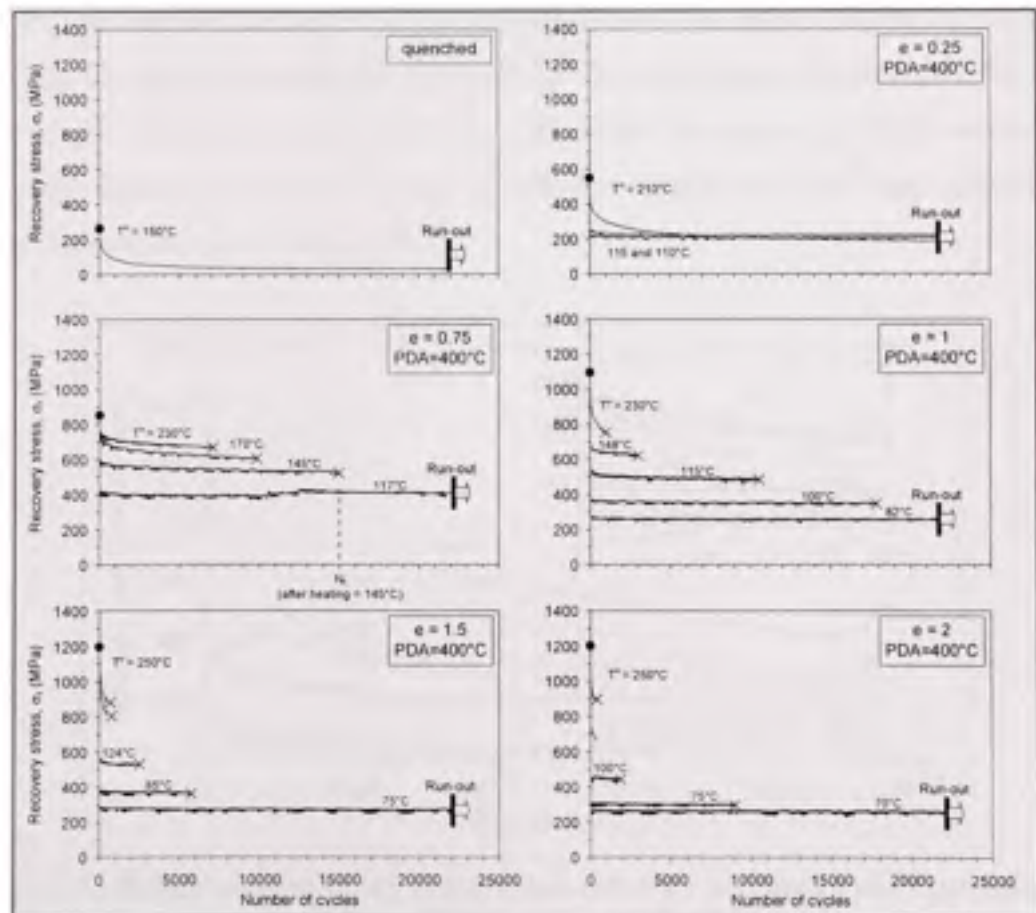


Figure 4.9 Evolution of the recovery stress as a function of the number of cycles for Ti-50.26at%Ni after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$.

During constrained recovery cycling, the recovery stress becomes more stable as the imposed temperature decreases (see figure 4.9). Extracted from figure 4.9, figure 4.10 can be seen as a typical “stress-controlled fatigue” plot (S-N), by considering the recovery stress at failure (σ_r) instead of the stress amplitude generally used with conventional materials. The values at the first cycle represent the maximum recovery stress attainable for each thickness reduction (also represented by dots in figure 4.9). The reference curves obtained from figure 4.9 after quenched and $e=0.25$ (no failure occurs) are plotted in order to compare the recovery stress potentials of the reference and the cold worked material. In addition, the heating temperature (T^{σ}) and the recovery stress degradation rate ($\Delta\sigma_r$) are plotted as a function of recovery stress at N_f in figure 4.11a-b. For a given recovery stress at failure, these two parameters represent the minimum heating temperature required to generate this stress (figure 4.11a) and the loss in recovery stresses accumulated by the specimen before its failure (figure 4.11b) between the first and the last cycle (as plotted in figure 4.9 for each heating temperature). Note that in the case of quenched and moderate ($e=0.25$) cold worked specimens, no failure occurs during cycling and therefore recovery stresses at the first cycles (N_1) are used instead of the recovery stress at the end of testing (N_f).

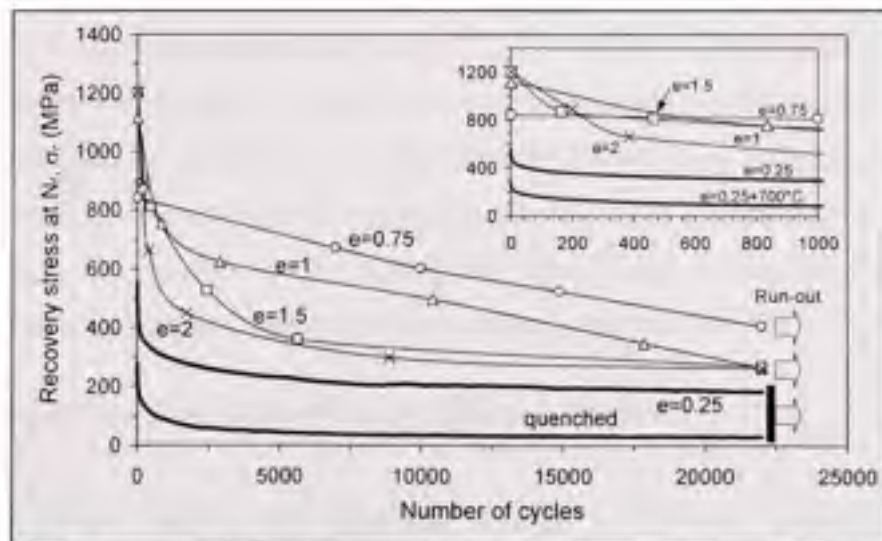


Figure 4.10 Fatigue curves using constrained recovery technique after quenched and $e=0.25$ -2+400°C for Ti-50.26at%Ni.

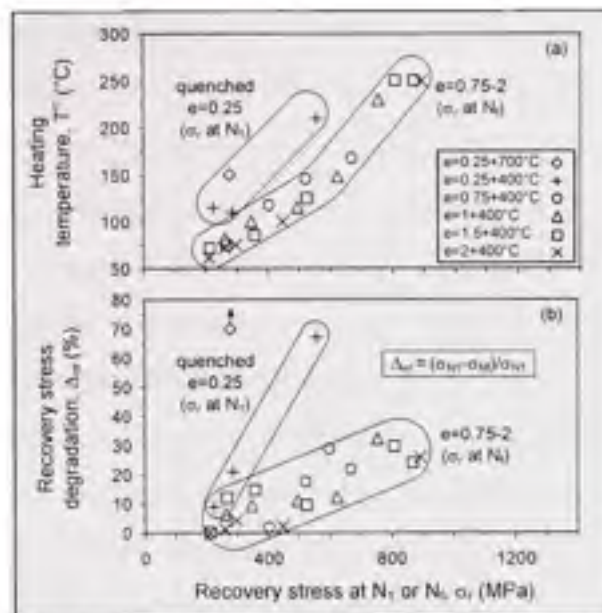


Figure 4.11 (a) heating temperature and (b) recovery stress degradation rate as a function of recovery stress at failure obtained with constrained recovery technique after quenched and $e=0.25-2+400^{\circ}\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.

As shown in figure 4.10, the recovery stress potential at the first cycle is significantly increased ($850 < \sigma_r < 1200$ MPa) for high and severe cold work ($e=0.75-2$) compared to the moderate cold work ($\sigma_r = 550$ MPa after $e=0.25$) or quenched material ($\sigma_r = 270$ MPa after quenching). An increase in cold work from 0 to 0.75 results in an increase in fatigue life. However, subsequent increases in cold work strain decreases the fatigue life, first slightly (0.75 to 1) and then drastically (1 to 1.5-2). For a given thickness reduction, the higher the recovery stress generation means the higher the required heating temperature (figure 4.11a) and the greater the recovery stress degradation rate (figure 4.11b). This trend is more pronounced for quenched and moderately cold worked material ($e=0.25$).

4.5.3 Assisted Two-Way Shape Memory Effect (ATWSME)

Recoverable strain values (ϵ_r) obtained during ATWSME cycling for different thermomechanical treatments ($e=0.25-2+400^{\circ}\text{C}$) are plotted in figure 4.12 as a function of the number of cycles. Note that the results for the quenched material are omitted because the degradation of this material was almost immediate (the maximum recoverable strain reached was $\epsilon_A = 0.75\%$ during only two cycles). These results are from the strain-temperature curves

similar to those of figure 4.6b. Dashed lines represent the initial strain (ϵ_i) corresponding to the end of the plateau stress (see figure 4.6). For each experiment, the loaded specimen reaches an imposed recoverable strain (ϵ_r) upon heating up to T^c and is then cooled down to room temperature under stress, which results in a martensitic strain (ϵ_M) (see figure 4.12b). In other words, the curves above the dashed line are obtained in the martensitic state (the zone is indicated by "M") and the curves below in the austenitic state (indicated by "A"). The imposed recoverable strain is maintained constant until specimen failure. Cycling at different levels of recoverable strain (ϵ_r) leads to different degradation rates (Δ_{cm}) and number of cycles to failure (N_f). As presented in figure 4.12, each experiment may culminate in the sample's failure (represented by crosses at N_f) or the test run-out at $22 \cdot 10^3$ cycles. For quenched and moderate cold working ($e=0.25$), the experiments were interrupted at $N=2$ and 2500 cycles, respectively, because the samples were not able to reach the imposed recoverable strain (ϵ_r), even for a heating temperature above 200°C .

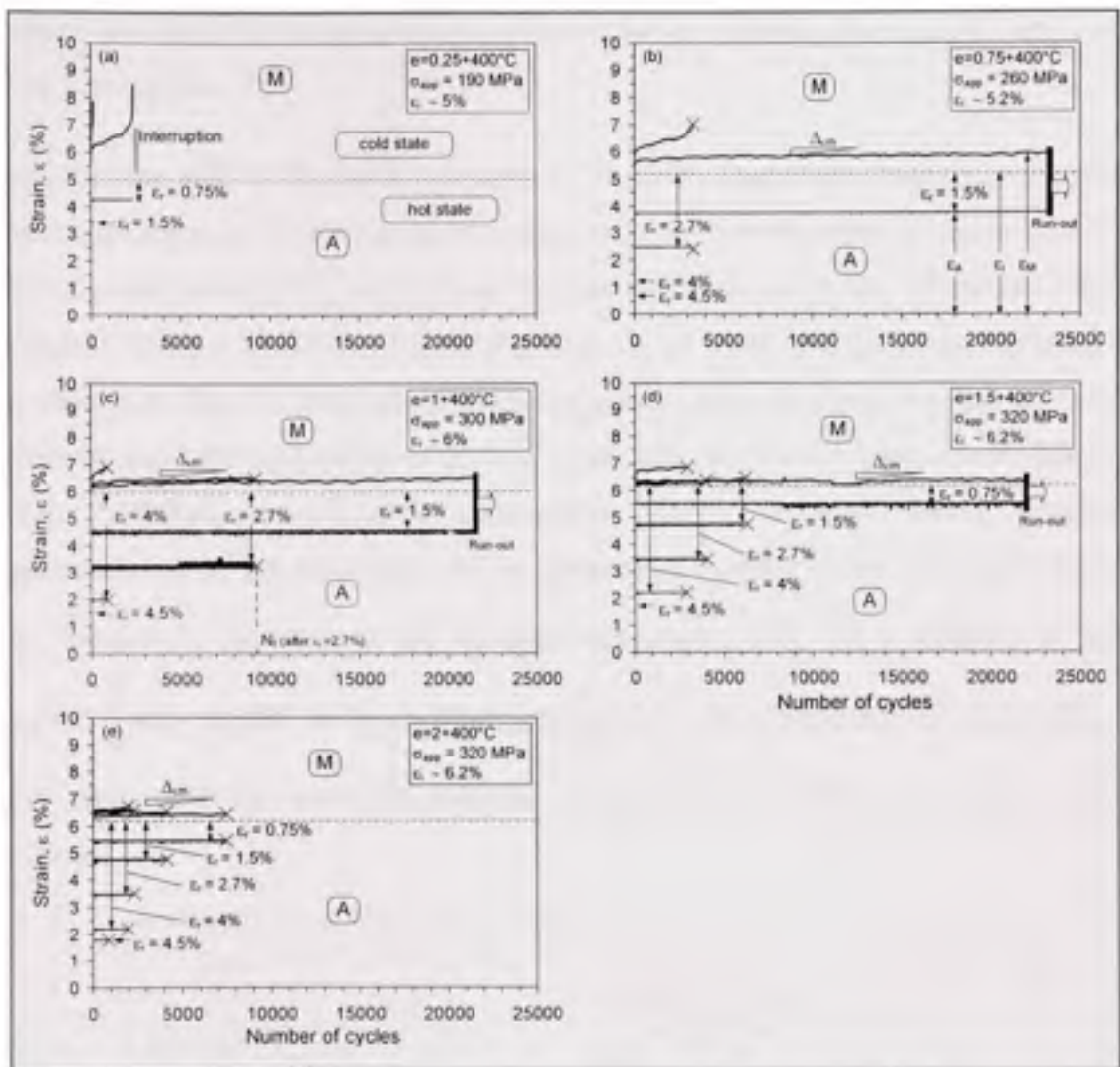


Figure 4.12 Evolution of the austenitic (ϵ_A) and martensitic (ϵ_M) strains as a function of the number of cycles for different recoverable strains ($\epsilon_r = 0.75-4.5\%$) for Ti-50.26at%Ni after $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$.

As shown in figure 4.12, the martensitic strain (ϵ_M) becomes more stable as the controlled recoverable strain decreases. Figure 4.13, constructed from the results presented in figure 4.12 after the sample's failure, shows that the test interruption or run-out can be seen as a typical "strain-controlled fatigue" plot ($e-N$) by considering the recoverable strain reached upon heating (ϵ_r) instead of the elastic strain amplitude used with conventional materials. After quenched and moderate cold work strain ($e=0.25$), the end of the testing is not caused

by failure but rather by the accumulation of irreversible elongation in the cold state, forcing the test interruption.

In addition, the drift in heating temperature (T^6) and the degradation rate ($\Delta\epsilon_m$: see graphic definition on figure 4.12) are plotted as functions of recoverable strain in figure 4.14. For a given controlled recoverable strain, these two parameters represent the difference in heating temperature between the first and the last cycles (figure 4.14a) and the evolution of ϵ_M over each 100-cycles (figure 4.14b). The heating temperature required during the first cycle varies between 60 and 100°C according to the cold work strain and the imposed recoverable strain. During ATWSME experiments, recoverable strains obtained during martensitic transformation under constant stress can be represented in terms of the mechanical work per cycle, $W_{N=1} = \sigma \cdot (\epsilon_M - \epsilon_A)$ or the lifespan mechanical work till a specimen's failure, $W_{total} = \sigma \int_0^{N_f} (\epsilon_M - \epsilon_A) dN$. In figure 4.14c, mechanical work during the first cycle ($W_{N=1}$) is plotted along with the maximum lifespan mechanical work, (W_{total}), for each thickness reduction.

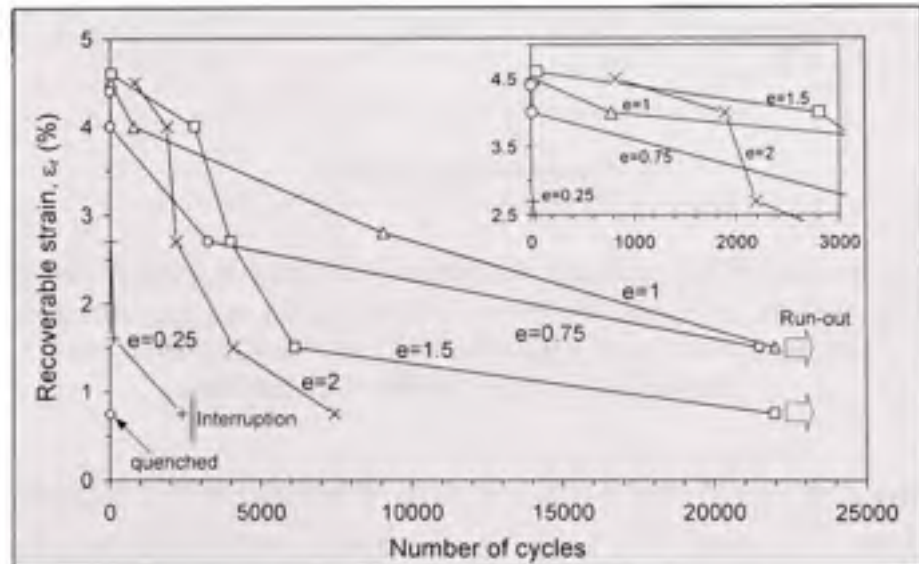


Figure 4.13 ATWSME fatigue curves after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.

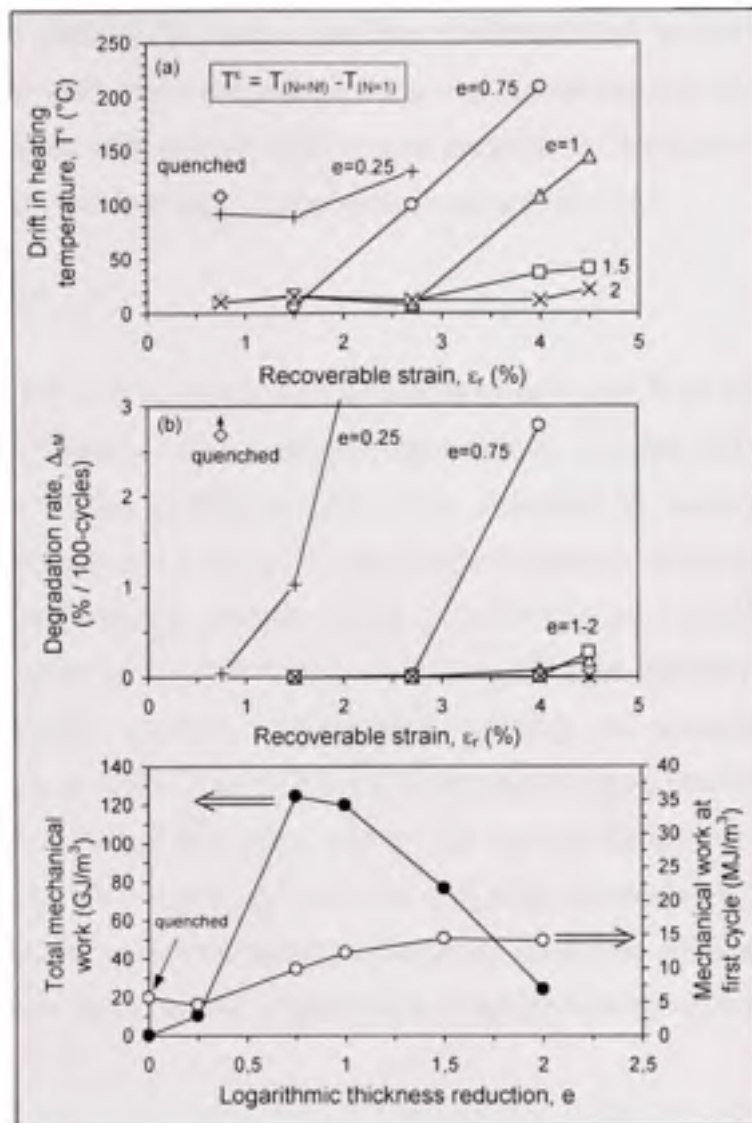


Figure 4.14 (a) heating temperature shifting [T^{ϵ}] and (b) ATWSME recovery strain degradation rate [$\Delta_{\epsilon M}$] as a function of recoverable strain [ϵ_r] and (c) mechanical work obtained with the ATWSME technique after quenched and $e=0.25-2+400^{\circ}\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.

As shown in figure 4.13, the recoverable strain potential is significantly increased (up to $\epsilon_r = 4.5\%$) for high and severe cold worked material ($e=0.75-2$) compared to moderately cold worked ($\epsilon_A^{\text{max}} = 2.7\%$ after $e=0.25$) and quenched material ($\epsilon_A^{\text{max}} = 0.75\%$). As shown in figure 4.13 and figure 4.14, the higher the recoverable strain, the lower the number of cycles to failure and the higher the shift of the heating temperature (T^{ϵ}) and the degradation rate

(Δ_{em}). Figure 4.14c presents the evolution of the maximum work produced during thermal cycles for each cold work strain and demonstrates that despite the fact that the highest work at first cycle is obtained with severely cold worked material, the lifespan cold work reaches a maximum after cold work intensity that varies between $e=0.75$ and 1.

4.6 Discussion

It was shown that cold working and post-deformation annealing of Ti-Ni alloys is responsible for different types of material microstructures, depending on the cold work intensity and the post-deformation annealing conditions [24]. From quenched to moderate cold working ($e=0.25$), strain hardening results in a well-developed dislocation substructure (WDDS) and in polygonization and subgrain growth during post-deformation annealing at 400°C. An increase from moderate ($e=0.25$) to high ($e=0.75-1$) cold work intensity gives rise to the formation of the WDDS as well as mixed nanocrystalline and amorphous structures. A subsequent annealing at 400°C leads to the polygonization/subgrain growth in the WDDS, to the growth of the existing nanograins, and to the nanocrystallization of the remaining amorphous structure. After severe cold working ($e=1.5-2$), material deformation causes the formation of the mixed nanocrystalline and amorphous structures. After annealing (400°C), this structure contains normally distributed austenite nanograins (20-120 nm for equiatomic alloy).

Besides the strengthening of material as a result of the increase in cold work intensity, it was also shown that the realization of the martensitic transformation was possible for all conditions of thermomechanical processing after post-deformation annealing at 400°C [26]. An increase in the true yield stress of the material (σ_y), increases not only the recovery stress potential (σ_r), but being combined with a relatively low level of transformation yield stress (σ_{tr}), it increases the recovery strain (ε_r). The latter is because an increase in the " $\sigma_y-\sigma_{tr}$ " window delays the plastic deformation that occurs during phase transformation. In addition, it is already known that grain refinement represents an opportunity whereby the material may be both strengthened and toughened because the finer the grain size, the higher the chance that microcracks will be stopped by more barriers, forcing cracks to reinitiate repeatedly [4].

From the perspective of functional properties and their stability, material strengthening has a double beneficial effect: a) an increase in recoverable strain (ϵ_r) as well as in recovery stress (σ_r) during the first cycle, and b) an increase in the stability of these values during repetition of the thermomechanical cycles (resulting in low values of Δ_{cr} , Δ_{err} , Δ_{cm}). This increase in functional stability also brings an increase in thermal stability (quantifying with T^{σ} , T^{ϵ}). Therefore, the higher the cold working, the higher the true yield stress of the material (σ_y) and the higher the resistance to plastic deformation in the process of thermomechanical cycling through the temperatures range of martensitic transformation.

From the perspective of fatigue life, the positive effect from grain refinement on both the strength and the toughness seems to be limited [24]. Generally speaking, the fatigue life increases as the cold work increases up to moderate intensity ($e=0.25$), then reaches a maximum value after a high cold work level (between $e=0.75$ and 1) and finally decreases after severe cold working ($e=1.5-2$). It should be noted, however, that if extremely high recovery stresses and strains are needed for an application, severe cold working ($e=1.5-2$) could be a better choice than $e=0.75-1$, but it will be obtained at the cost of a very limited number of cycles (constrained recovery stress of 1100 MPa during 100 cycles, for example).

Thus, it appears that, on one hand, the quenched and moderately cold worked ($e=0.25$) materials is not strengthened enough to prevent the accumulation of plastic deformation during each thermomechanical cycle, which results in poor material stability. On the other hand, the maximum reachable cold rolling intensity ($e=2$) generates a significant number of microcracks on the edges of the rolled samples, which results in a premature failure.

The interpretation of the results obtained after the thickness reduction $e=1.5$ is much more intricate because this processing results in a nanostructured material exempt of microcracks that are visible in an optical microscope (less than $2\mu\text{m}$). Therefore, the relatively poor high-cycle fatigue life of this material can be an inherent feature of its microstructure. Indeed, in conventional nanostructured materials, this deleterious effect is usually reflected by a lower fatigue crack growth threshold stress intensity factor and a higher fatigue crack growth rate, which are the consequence of the nanocrack nucleation and growth at triple junctions of grain

boundaries [1;5-7]. These results seem to indicate that despite the high mechanical properties generally associated with conventional nanostructured materials, those advantages come with the cost of the lower fatigue damage tolerance accompanying grain refinement. Thereby, the observed decrease in fatigue life of the severely cold worked material ($\epsilon=1.5$) can be explained by the presence of pre-existing or newly initiated cracks during cycling through the temperature range of martensitic transformation. This aspect should be further studied by microscopic analysis of the free surfaces and the fatigue fracture surfaces of the nanostructured Ti-Ni SMA.

After cold working between $\epsilon=0.75$ and 1, the peculiar bimodal structure obtained after annealing (mainly composed of ultra-fine subgrains + nanograins) allows a high fatigue life combined with relatively high thermal and functional stability to be achieved.

4.7 Conclusion: design diagrams of the single-cycle and multiple-cycle testing

The processing of Ti-50.26 at.% Ni alloy was carried out by cold rolling with the thickness reduction varying from $\epsilon=0.25$ to 2 followed by post-deformation annealing (400°C). The rolled material was characterized using three complementary fatigue measurement techniques: a) stress-free recovery, b) constrained recovery, and c) ATWSME. These experiments were used to evaluate the level of material degradation and the number of cycles to failure during thermomechanical cycling. To synthesize this study, figure 4.15 presents recovery stress-recoverable strain diagrams of the studied alloy at five numbers of cycles ($N=1, 100, 1000, 4000$ and $10\ 000$ cycles) built from the fatigue experiments (see figure 4.2). These diagrams reflect the work generation potential of the material and allow the selection of the processing conditions (ϵ) as a function of the number of cycles required by a given application. Given that Ti-Ni SMAs are intended to be used as active elements in actuators, the larger the working envelope, the better this material is suited for actuator applications

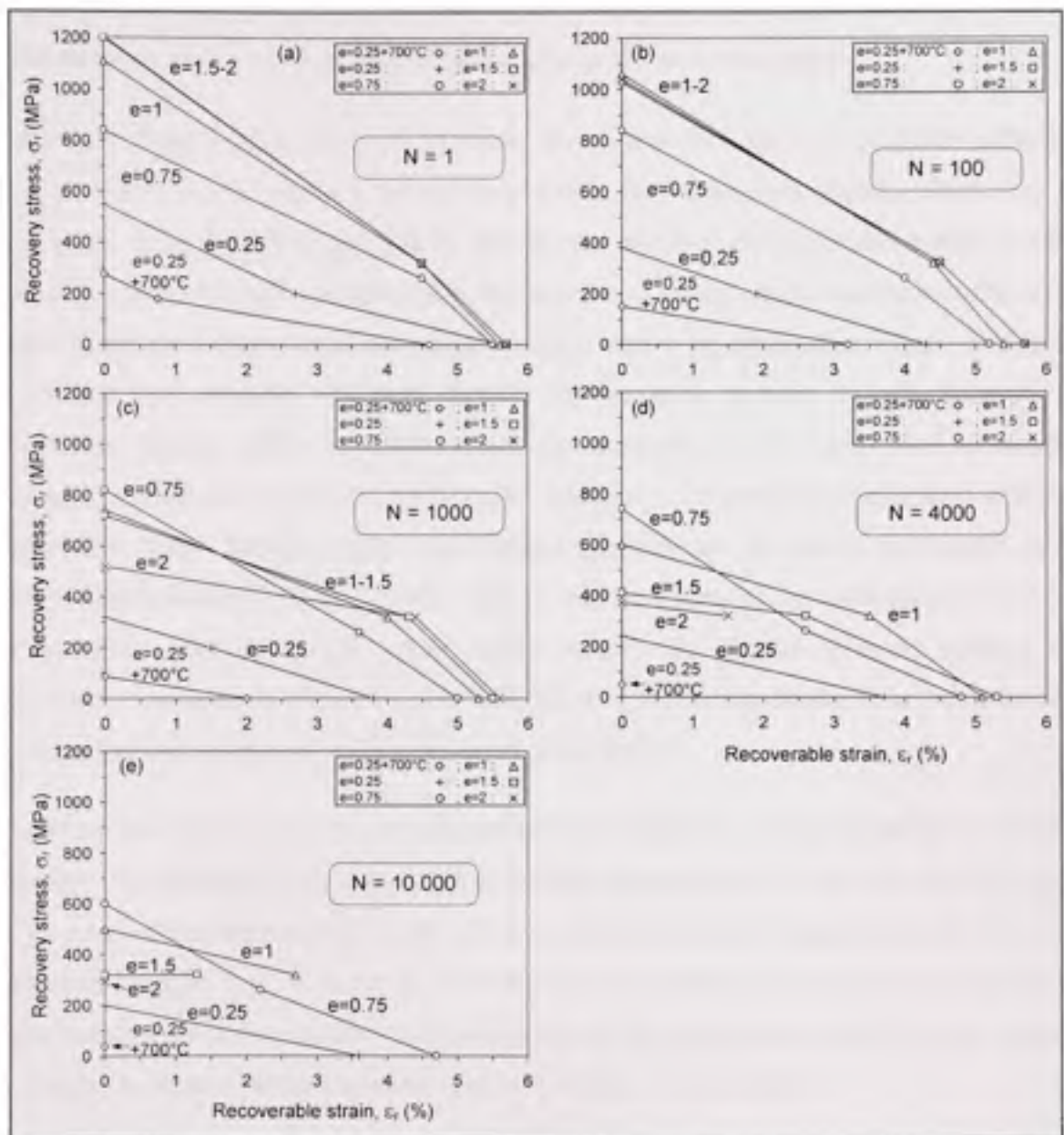


Figure 4.15 Design diagrams built from: stress-free recovery, constrained recovery and ATWSME data after quenched and $e=0.25-2+400^\circ\text{C}$ for Ti-50.26at%Ni.

As shown in figure 4.15, the higher the number of cycles to be ensured (N), the lower the recoverable strain (ϵ_r) and recovery stress (σ_r) and thus, the smaller the working envelope of the alloy. As observed in previous section of this study, moderate cold work processing ($e=0.25$) increases the working envelope of the SMA compared to the quenched one, but it

always remains lower than that resulting from the high-to-severe cold working ($e=0.75-2$) and therefore will be excluded from consideration in the next paragraphs.

Single-cycle results ($N=1$, figure 4.15a) show clearly that the higher the thickness reduction, the higher the recovery stresses, but the recoverable strains are only slightly affected by the processing. After $N=100$ cycles (figure 4.15b), the working envelopes are slightly smaller than those obtained after a single cycle because the recovery stress and recoverable strain values decrease during thermomechanical cycling. After $N=1000$ cycles (figure 4.15c), the higher the cold working, the more rapidly the recovery stresses degrade than do the recoverable strains. After $N=4000$ cycles, for example, $e=0.75$ cold work processing produces the highest recovery stress potential, while $e=1-1.5$ produces the highest values of recoverable strain. During stress-free recovery experiments for severe cold work ($e=2$), sample failure occurred before $N=4000$ cycles, and so closing of the working envelope was not possible. After $N=10\ 000$ cycles (figure 4.15e), the highest recovery stresses and recoverable strains are achieved after $e=0.75$. The $e=1$ processing results in an open working envelope despite the highest ATWSME recoverable strains.

It is clear that not one of the studied processing conditions can be taken as a universal optimum. The best-suited cold working is situated between $e=0.75$ and $e=2$ and the higher the number of thermomechanical cycles that are requested for an application, the lower the cold work intensity will be (table 4.3). Finally, the use of warm instead of cold deformation could possibly decrease material microcracking during deformation and therefore enhance the fatigue resistance of the nanostructured Ti-Ni shape memory alloys.

Table 4.3

Optimal processing conditions according to the number of cycles and solicitation mode ($\epsilon+400^{\circ}\text{C}$, 1h)

	N				
	1	100	1000	4000	10 000
Constrained recovery	1.5-2*	1-2	0.75	0.75	0.75
Stress free recovery	1-2*	1.5-2	1.5-2	1.5	0.75
ATWSME	1-2*	1-2	1.5-2	1	1**

These cold work strains generate also highest mechanical work per cycle (*) or total mechanical work (**) values (see Fig. 14c).

4.8 Acknowledgements

This work had been carried out with the financial support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada, the Ministry for Education and Science of the Russian Federation, the Centre de recherche en plasturgie et composites and NanoQuebec. The authors thank Mr T. Georges for his support in designing the experimental test bench and Mr Y. Facchinello for collaborating in the thermomechanical testing.

4.9 References

- [1] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Mater.* 51 19 (2003) 5743-5774.
- [2] B. Han, F. Mohamed, Z. Lee, S. Nutt, E. Lavernia, Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 Pct Mg alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 3 (2003) 603-613.
- [3] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 2 (2000) 103-189.
- [4] R.W. Hertzberg, *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, fourth ed, Hoboken, 1995.
- [5] T. Hanlon, S. Suresh, E.D. Tabachnikova, Fatigue behavior of nanocrystalline metals and alloys, *International Journal of Fatigue* 27 10-12 (2005) 1147-1158.

- [6] H.W. Hoppel, M. Kautz, C. Xu, M. Murashkin, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, et al., An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys, *International Journal of Fatigue* 28 9 (2006) 1001-1010.
- [7] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, Triple junction nanocracks in fatigued nanocrystalline materials, *Reviews on Advanced Materials Science* 7 1 (2004) 61-66.
- [8] A. Vinogradov, S. Hashimoto, Fatigue of severely deformed metals, *Advanced Engineering Materials* 5 5 (2003) 351-358.
- [9] K.N. Melton, O. Mercier, Fatigue of NiTi thermoelastic martensites, *Acta Metallurgica* 27 1 (1979) 137-144.
- [10] E. Hornbogen, Review thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys, *J. Mater. Sci.* 39 2 (2004) 385-399.
- [11] R.L. Holtz, K. Sadananda, M.A. Imam, Fatigue thresholds of Ni-Ti alloy near the shape memory transition temperature, *International Journal of Fatigue* 21 SUPPL (1999) 137-145.
- [12] J.Y. He, K.W. Gao, Y.J. Su, L.J. Qiao, W.Y. Chu, The effect of hydride and martensite on the fracture toughness of TiNi shape memory alloy, *Smart Materials and Structures* 13 2 (2004) 24-28.
- [13] S. Miyazaki (Ed.), (1990). Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of Ni-Ti alloys, engineering aspects of shape memory alloys. London: Butterworth-Heinemann.
- [14] J. Yang, Fatigue characterization of superelastic nitinol, in: SMST-97, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA, 1997, pp. 479-484.
- [15] B. Strnadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, S. Miyazaki, T. Ishihara, Effect of mechanical cycling on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni Ti-Ni-Cu alloys, *Materials Science and Engineering A203* (1995) 187-196.
- [16] S. Gupta, Sczerzenie, F., Effect of cold work on mechanical properties and on TTR's of nickel titanium shape memory alloy, in: SMST-97, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA, 1997, pp. 41-46.
- [17] J. Uchil, K.P. Mohanchandra, K.G. Kumara, K.K. Mahesh, Study of critical dependence of stable phases in Nitinol on heat treatment using electrical resistivity probe, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 251 1-2 (1998) 58-63.
- [18] H. Tobushi, Y. Ohashi, H. Saida, T. Hori, S. Shirai, Recovery stress and recovery strain of TiNi shape memory alloy, *JSME International Journal* 35 1 (1992)

- [19] H. Ohtsuka, S. Kajiwara, T. Ishihara, The effect of cyclic transformation on the shape memory characteristic in an Fe-MnSi-Cr-Ni alloy, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 246, 1992, pp. 189-194.
- [20] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu, Thermal cycling effects in an Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 28 11 (1987) 883-890.
- [21] S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys, *Acta Metallurgica* 34 10 (1986) 2045-2051.
- [22] H. Tobushi, H. Iwanaga, K. Tanaka, T. Hori, T. Sawada, Stress-strain-temperature relationships of TiNi shape memory alloy suitable for thermomechanical cycling, *JSME International Journal* 35 3 (1992) 271-277.
- [23] B. Kockar, I. Karaman, J.I. Kim, Y.I. Chumlyakov, J. Sharp, C.-J.M. Yu, Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy, *Acta Mater.* 56 14 (2008) 3630-3646.
- [24] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, K.E. Inaekyan, V. Demers, S.V. Dobatkin, et al., Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing, *Mater. Trans.* 47 3 (2006) 795-804.
- [25] V. Demers, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, E. Bastarash, I. Khmelevskaya, et al., Functional properties of nanostructured Ti-50.0 at % Ni alloys, *J. ASTM Int.* 3 6 (2006)
- [26] V. Demers, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys, *J. Mater. Process. Tech.* doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.07.016 (2008)
- [27] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, V. Demers, I.Y. Khmelevskaya, S.V. Dobatkin, et al., Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* 481-482 1-2 C (2008) 114-118.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce projet était de déterminer les conditions de laminage et les températures de traitement thermique permettant de garantir des propriétés fonctionnelles maximales reproductibles pendant un cyclage thermomécanique unique ou répétitif pour les alliages à mémoire de forme Ti-50.0at.%Ni et Ti-50.26at.%Ni. Les travaux ont été orientés autour de trois articles scientifiques qui sont inclus intégralement aux chapitres 2, 3 et 4.

Dans le premier article, trois taux de laminage ($\epsilon=0.3, 0.88, 1.9$) et dix températures de traitements thermiques (PDA=200-700°C) ont été appliqués sur un fil en Ti-50.0at.%Ni. L'objectif principal était d'étudier les liens existant entre les structures obtenues lors des études précédentes et les propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage et des essais de traction, de déformation récupérable et de génération de contrainte. L'utilisation de ces différentes techniques de caractérisation a permis de déterminer que pour tous les niveaux de déformation à froid, la contrainte générée ainsi que la déformation récupérable atteignaient leurs valeurs maximales pour la même température de traitement thermique qui varie entre 350 et 400°C. De plus, il a été montré que la combinaison d'un taux de laminage sévère ($\epsilon=1.9$) et d'un traitement thermique à 400°C formait une structure nanocristalline produisant une augmentation de 30% de la valeur de la contrainte générée et une augmentation de 10% de la déformation complètement récupérable comparativement au même alliage polygonisé ($\epsilon=0.3+350^\circ\text{C}$). Il a été observé, en contrepartie, que la piètre répétitivité de ces mesures était causée par des défauts induits par le laminage sévère.

Dans le deuxième article, six taux de laminage ($\epsilon=0.25-2$), trois forces de tension ($F_t = 0.1, 0.25, 0.5\sigma_y$), deux conditions de lubrification (lubrifié et non lubrifié) et une seule température de traitement thermique (PDA=400°C) ont été appliqués sur des fils en Ti-50.26at.%Ni. Le réglage des différents paramètres de laminage a permis de déterminer la combinaison garantissant des propriétés fonctionnelles maximales reproductibles. L'évolution de la qualité des surfaces ainsi que des propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles de l'alliage a été étudiée par microscopie optique, par calorimétrie

différentielle à balayage et par des essais de traction, de microdureté, et de contrainte générée. Il a été observé que plus le taux de laminage augmentait, plus le potentiel de nanocrystallisation augmentait, produisant une augmentation des valeurs de la contrainte générée des échantillons laminés puis recuits. Aussi, il a été montré que l'augmentation de la force de tension pendant le laminage diminuait les forces de laminage, diminuait la différence entre l'épaisseur réelle du produit laminé et l'épaisseur voulue mais augmentait la longueur moyenne et la longueur maximale des microfissures suite à la déformation sévère. Pour un cycle unique, il a été possible de conclure que la réduction d'épaisseur $e=1.5$ obtenue avec l'application d'une force de tension $F_T = 0.1\sigma_y$ ainsi que la lubrification à huile minérale à l'interface bande-rouleaux résultaient en un échantillon droit, sans microfissure visible. Après un traitement thermique à 400°C (1h), l'utilisation de ces conditions produisait un matériau nanostructuré manifestant des propriétés fonctionnelles presque deux fois plus grandes que le même matériau ayant une structure polygonisée ($e=0.3+400^\circ\text{C}$).

Dans le troisième article, six taux de laminage ($e=0.25-2$), les conditions optimales de laminage (article #2 : $F_T = 0.1\sigma_y$ + lubrification) et le recuit optimal (article #1 : PDA= 400°C) ont été appliqués sur un fil en Ti-50.26at.%Ni. Ces échantillons ont été, par la suite, sollicités en fatigue selon trois modes : 1) déformation récupérable sous charge nulle, 2) génération de contrainte et 3) déformation récupérable sous charge constante. Cette étude a permis de conclure que le taux de travail à froid optimal était situé entre $e=0.75$ et $e=2$ dépendamment du mode de sollicitation, du niveau de stabilisation et du nombre de cycles à la rupture requis par une application. Dans une perspective de stabilité des propriétés, il a été observé qu'une augmentation du taux de travail à froid produisait une augmentation de la déformation récupérable et de la contrainte générée au premier cycle en plus de produire une plus grande stabilité de ces valeurs pendant la répétition des cycles thermomécaniques. Dans une perspective de vie en fatigue, il a été montré que le nombre de cycles à la rupture augmentait lorsque le taux de travail à froid augmentait à partir de l'état recuit jusqu'à un taux modéré ($e=0.25$), atteignait une valeur maximum suite à un haut taux de travail à froid ($e=0.75$ ou 1 selon le mode de sollicitation) et par la suite, diminuait pour un taux de travail à froid sévère ($e=1.5-2$).

RECOMMANDATIONS

Les paramètres optimaux de la mise en forme, les données de fatigue ainsi que la méthodologie expérimentale menant à la construction des enveloppes fonctionnelles de l'alliage Ti-Ni ont un intérêt certain pour la conception d'équipement utilisant les alliages à mémoire de forme. Évidemment, ce projet n'en est pas à son stade final mais constitue une étape intermédiaire dans l'affinement des modèles existants de design d'actionneurs mécaniques qui étaient basés, jusqu'à maintenant, sur des valeurs obtenues pour des nombres de cycles restreints. Cette section propose donc quatre thèmes prolongeant cette étude.

- Le nombre de cycles de fatigue à la rupture devrait être obtenu pour tous les niveaux de chargement. Ceci permettrait de voir apparaître la notion de vie infinie où l'utilisation d'un traitement thermomécanique plutôt qu'un autre produirait l'absence de rupture du matériau pendant son utilisation réelle.
- Dans une optique de design, les enveloppes fonctionnelles devraient être affinées en appliquant des masses supérieures à celles utilisées dans ce projet ou bien en employant un système à rigidité variable (AMF couplé avec un ressort) permettant de balayer une grande partie de l'enveloppe fonctionnelle.
- Une étude complète sur l'influence de la déformation initiale utilisée devrait être effectuée pour les trois modes de sollicitations en fatigue. Habituellement, lorsque la déformation initiale diminue, la déformation récupérable ainsi que la contrainte générée diminuent et la vie en fatigue augmente. Il est donc nécessaire de connaître le niveau de ces propriétés fonctionnelles après un grand nombre de cycles pour définir si elles sont supérieures, semblables ou inférieures à celles obtenues dans le cadre de cette étude avec une déformation initiale procurant le potentiel maximum de l'alliage dès le premier cycle.
- Une étude fractographique des surfaces de rupture et des côtés des échantillons ayant subi une rupture par fatigue devrait être effectuée. L'analyse de la surface de rupture mais aussi du patron du chemin de propagation nous informe sur les types de rupture. De plus, une analyse des côtés des échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage

plutôt qu'un microscope optique permettrait de déterminer s'il y a bel et bien absence d'importants défauts induits par le laminage en surface.

ANNEXE

ANALYSE DES PARAMÈTRES DE LAMINAGE À FROID DES MATÉRIAUX CONVENTIONNELS

Pour les alliages à mémoire de forme, il n'existe à peu près rien concernant les paramètres de laminage à froid à utiliser pour obtenir des niveaux de déformation plastique usuelle ou sévère tout en garantissant la qualité géométrique et structurale de l'échantillon. Par contre, l'influence des paramètres de laminage sur les produits finis en acier et certains alliages légers est relativement bien documentée. Les conclusions obtenues sur ces alliages usuels sont donc utilisées comme point de départ dans cette étude.

La qualité géométrique (microfissures, rectitude, fini de surface) ainsi que les propriétés fonctionnelles (σ_r et ε_r) de l'AMF dépendent finalement des facteurs macroscopiques et microscopiques de laminages tels que la géométrie des rouleaux, la vitesse de laminage, le niveau de réduction à chaque passe, la force de tension, la friction entre les rouleaux et l'échantillon (conditions de lubrification), de l'évolution de la microstructure de l'alliage, etc. La difficulté ici est donc de déduire l'effet direct d'un paramètre donné à travers une série de phénomènes interconnectés.

Généralités sur le procédé

Le laminage à froid est un procédé de mise en forme des matériaux métalliques où la théorie analytique est relativement bien développée. À partir de la figure I.1, il est possible d'établir des équations analytiques de base au laminage à froid qui sont développées E.M. Mielnik [69].

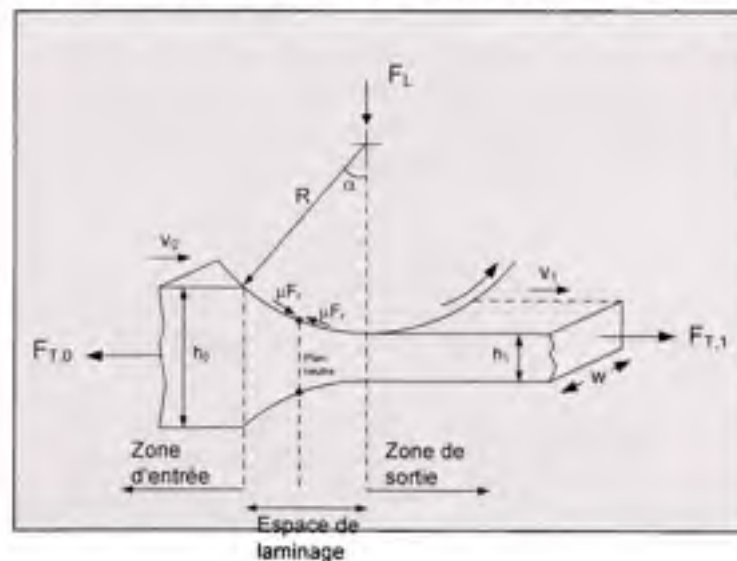


Figure I.1 Illustration schématique du procédé de laminage.

Pour que la bande puisse entrer dans le laminoir, les deux rouleaux doivent tirer le matériau à l'intérieur par une force de friction entre les rouleaux et la bande. On peut donc dire que la force de friction à gauche du point neutre (force d'entrée) doit être plus élevée que la force de friction à droite de ce point neutre (force de sortie). La réduction maximale possible (Δh_{\max}), défini à l'équation 1.1, est fonction du coefficient de friction (μ) et du rayon des rouleaux (R).

$$\Delta h_{\max} = \mu^2 R \quad 1.1$$

On voit donc apparaître une notion de compromis entre le fait qu'une force de friction minimale est nécessaire afin d'éviter le patinage de l'échantillon mais qu'une force de friction trop élevée augmente l'écrasement théorique maximal et la probabilité de causer des dommages en surface. D'autre part, une estimation simple de la force de laminage (F_L) peut être faite en considérant une déformation en compression homogène entre les deux rouleaux (équation 1.2).

$$F_L = L w Re_{\text{moy}} = 1.2 \sqrt{R\Delta h} w Re_{\text{moy}} \quad 1.2$$

où L est la longueur de contact projetée (espace de laminage), w est la largeur de la bande laminée, Δh est la réduction de la section et Re_{moy} est la limite d'écoulement moyenne du matériau entre l'entrée et la sortie. Les équations 1.1 et 1.2 permettent de visualiser rapidement que la force de laminage peut être diminuée: en réduisant le coefficient de friction, en utilisant de plus petits rouleaux et en diminuant la réduction entre chaque passe. Par contre, plus le coefficient de friction augmente, plus les résultats de ces équations divergent des résultats réels. Une bonne lubrification à l'interface bande/rouleaux diminue et stabilise la force de laminage [70;71].

Afin d'améliorer la planéité et la constance de la réduction le long de l'échantillon, une force à l'entrée et à la sortie du laminoir peut être appliquée. Les équations 1.3 et 1.4 proposent une façon de calculer l'évolution de la pression de laminage lorsqu'une force de tension est appliquée [71]. Les indices "1" et "0" désignent respectivement la sortie et l'entrée du laminoir.

$$\frac{P_1}{1.15 Re_{\text{moy}}} = \left(1 - \frac{F_{T,1}}{1.15 Re_1} \right) \frac{h}{h_1} e^{\mu H_1} \quad 1.3$$

$$\frac{P_0}{1.15 Re_{\text{moy}}} = \left(1 - \frac{F_{T,0}}{1.15 Re_0} \right) \frac{h}{h_0} e^{\mu(H_0 - H_1)} \quad 1.4$$

où $p_{0,1}$ est la pression de laminage ($p = F_L/w$), $F_{T,0,1}$ est la force de tension, Re_{moy} et $Re_{0,1}$ sont les limites d'écoulement moyenne et vraie, h est $h_{0,1}$ sont les hauteurs instantanées ainsi que les hauteurs à l'entrée/sortie, μ est le coefficient de friction, H_1 et H_0 sont définis au bas de

la page². Les équations 1.3 et 1.4 montrent que si le diamètre des rouleaux ainsi que la réduction sont constants, la force de laminage (F_L) diminue lorsqu'on applique une force de tension (F_T) à l'entrée et/ou à la sortie du laminoir. De plus, on peut voir que si la force de tension tend vers la valeur de la limite d'écoulement, la force de laminage tend vers une valeur nulle qui représente le cas théorique où le point neutre est maintenant à l'extérieur de l'arc de contact représentant plutôt le procédé d'étirage.

Paramètres du laminage à froid des matériaux conventionnels

Les principaux paramètres de laminage étudiés dans la littérature sont: la réduction de la section (Δh), la vitesse de laminage (v), les conditions de lubrification (μ) et la force de tension appliquée (F_T). Le Tableau 1.1 montre un résumé des interrelations entre les principaux paramètres de laminage notamment pour des matériaux tels que l'acier, l'aluminium et des alliages cuivreux.

Tableau 1.1

Influence des paramètres de laminage (basé sur [70;72-78])

Variables "actions"					Variables "réactions"	
Δh	μ	v	F_T	R_a	F_L	S_f
↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑
Δh : réduction μ : coeff friction F_L : force de laminage		v : vitesse laminage F_T : force tension S_f : glissement avant		R_a : rugosité des rouleaux		

Niveau de réduction

Pour le procédé de laminage à froid, l'une des premières constatations est que la force de laminage (généralement exprimé par unité de largeur de la bande [N/mm]) augmente lorsque le niveau de réduction augmente (figure 1.2).

² Avec H_0 et $H_1 = \sqrt{\frac{R'}{h_{0,1}}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{R'}{h_{0,1}}} \alpha_{0,1} \right)$ et $R' = R \left(1 + \frac{16(1-\nu^2)P}{\pi E \Delta h} \right)$

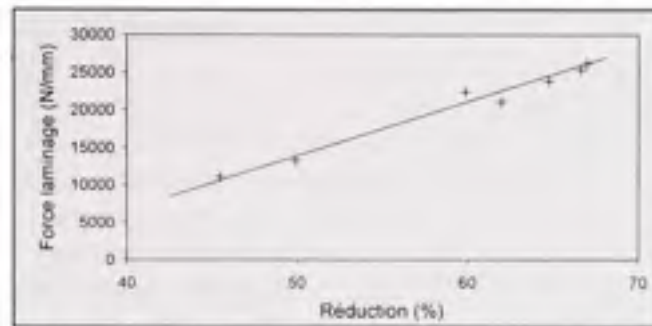


Figure 1.2 Évolution de la force de laminage en fonction du niveau de réduction de l'aluminium 6111 ($v = 52$ mm/sec) [72].

Vitesse de laminage

Pour une force de tension donnée, la force de laminage dépend essentiellement de la vitesse de laminage et du niveau de réduction [73]. La figure 1.3 montre que l'augmentation de la vitesse de laminage diminue la force de laminage [72]. D'autre part, l'augmentation de la vitesse de laminage augmente la température de la bande laminée.

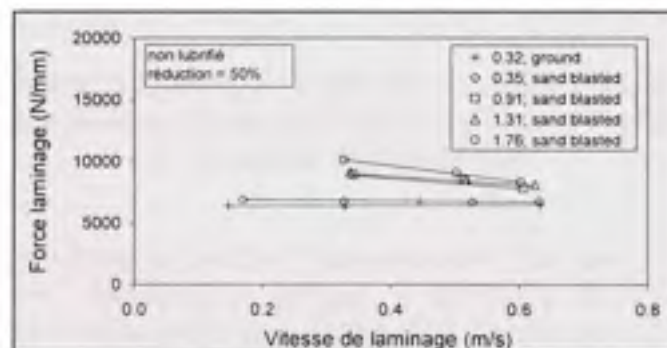


Figure 1.3 Évolution de la force de laminage en fonction de la vitesse de laminage pour différents finis de surfaces des rouleaux et deux taux d'écroutissage de l'aluminium 6111 [76].

Lubrification

La force de laminage est une donnée facilement mesurable qui nous permet d'extrapoler les variations du coefficient de friction qui lui est impossible à mesurer. Donc, si la force de laminage augmente, le coefficient de friction augmente aussi créant ainsi des conditions favorables à l'apparition de microfissures sur les bords de l'échantillon [71]. De façon générale, on veut un coefficient de friction rouleaux-bande le plus bas possible par l'utilisation de lubrifiant (huile et/ou émulsion). Le lubrifiant est utilisé à la fois comme

lubrifiant et refroidissant minimisant ainsi les défauts de surface et prolongeant la vie des rouleaux [71;79]. Dans l'industrie, la lubrification est un paramètre déterminant les puissances consommées mais dans notre étude, on s'attardera plutôt sur la stabilité du procédé et la qualité des surfaces de l'échantillon [79]. Ainsi, une bonne lubrification sera caractérisée par une diminution de la force de laminage lors d'une augmentation de la vitesse de laminage [77]. De plus, une mauvaise lubrification tend à produire un glissement sec qui est caractérisé par une grande fluctuation de la force de laminage produisant des variations du procédé [71]. La réduction de la friction entre les rouleaux et la bande permet de laminier une épaisseur de bande plus petite [69;71;75]. On peut voir sur la figure I.4 que les différents lubrifiants modifient fortement les forces de laminage.

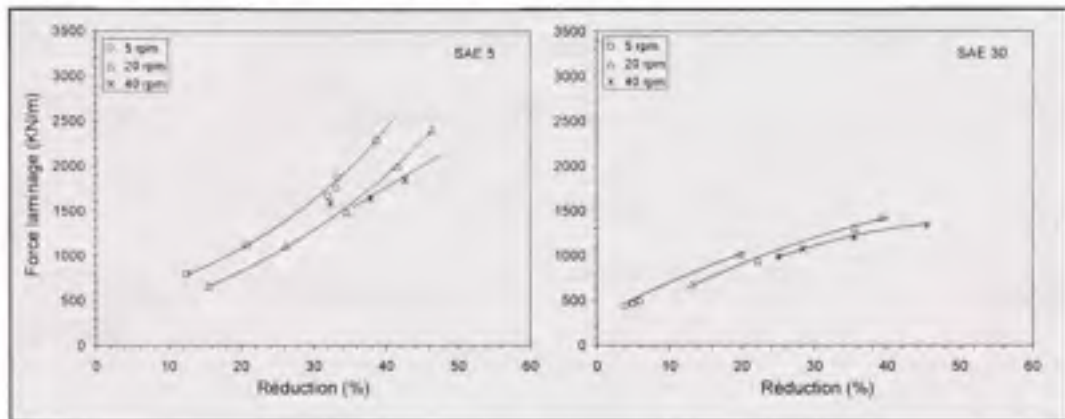


Figure I.4 Évolution de la force de laminage en fonction du niveau de réduction pour différentes vitesses de laminage et 2 conditions de lubrification pour l'aluminium 1100-H14 [80].

Il n'y a pas d'indication claire sur l'endroit optimal où doit être pulvérisé le lubrifiant [74]. Il ne semble pas y avoir d'avantage à apposer le lubrifiant sur les rouleaux plutôt que directement à l'interface rouleaux/bande. Finalement, le tableau I.2 présente une liste de quelques lubrifiants utilisés pour le laminage à froid des matériaux conventionnels.

Tableau I.2

Types de lubrifiants utilisés pour le laminage à froid

Matériau laminé	lubrifiant	Ref
Acier AISI 1018	Elf-58D, émulsion: eau distillée + huile minérale + huile végétale (1:1000)	[74]
Acier ASTM A366	Imperial Oil, émulsion: Walzoel M3 (viscosité basse), Kutwell 40 (viscosité modérée), Oil FSG (viscosité élevée)	[77]
Al 6061-T6	Huile minérale paraffinique + 5% d'alcool oléylique	[76]
Cuivre	15% ester + 1% alcool dans de l'huile mineral	[81]
Al 1100-H14; Al 6061-T6	SAE 5 et SAE 30	[80]

Force de tension

La force maximale en tension ne doit pas dépasser la limite d'écoulement du matériau et les valeurs recommandées se situent entre 50-70% de la limite d'écoulement [71;82]. En aval du point neutre, la vitesse de l'échantillon est plus grande que la vitesse des rouleaux et cette différence s'appelle le glissement vers l'avant (S_f). Le glissement vers l'avant ($S_f = [V_{\text{sortie}} - \omega R] / \omega R$) est un paramètre très utilisé afin de caractériser un glissement de l'interface bande-rouleaux ou un claquement possible. Ce paramètre s'ajuste par une bonne distribution de la vitesse bande-rouleaux ou par l'équilibrage de la force de tension et du couple des rouleaux [78]. La figure I.5 montre que lorsque la vitesse de laminage augmente, le glissement vers l'avant diminue indiquant qu'il n'y a pas de manque au niveau de la lubrification [77]. Pour les matériaux conventionnels, la valeur cible du glissement vers l'avant est comprise entre 2 et 5%.

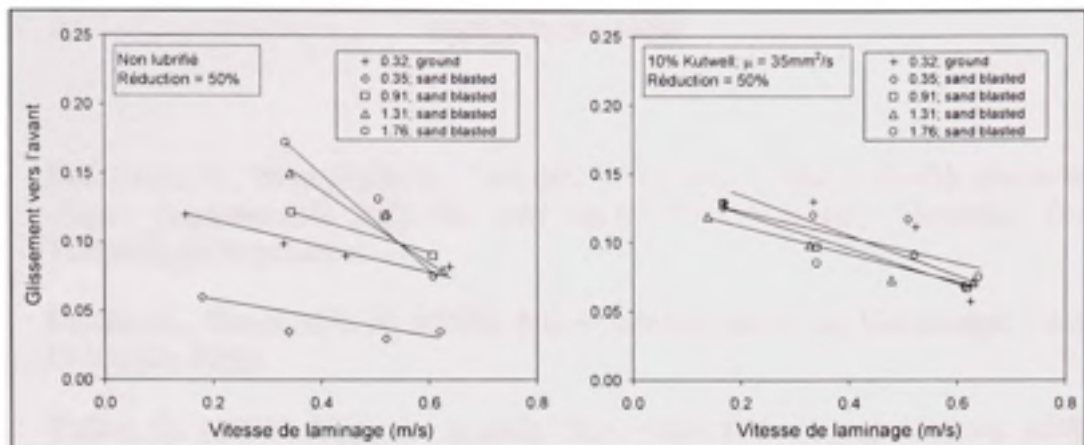


Figure 1.5 Évolution du glissement vers l'avant en fonction de la vitesse de laminage pour différents finis de surfaces des rouleaux pour l'acier ASTM A366 (a) sans lubrifiant; (b) lubrifié (10% Kutwell) [77].

D'autre part, lorsque la tension dans la bande laminée augmente, la force de laminage diminue [78]. La force de tension dans la bande n'est donc pas seulement utile pour garantir la géométrie [71]. Ainsi, on voit apparaître l'idée d'effectuer plusieurs passes de laminage tout en gardant une grande force de tension (pour ultimement diminuer la force de laminage) afin de minimiser les dommages dus au procédé lui-même.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brailovski, V., Prokoshkin, S., Terriault, P., Trochu, F. (Ed.). (2003). *Shape memory alloys: fundamentals, modeling and application* (1ère ed.). Montréal: École de Technologie Supérieure.
- [2] Otsuka, K., Wayman, C.M. (1998). *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [3] Valiev, R. (2002). Materials science: Nanomaterial advantage. *Nature*, 419(6910), 887-889.
- [4] Lu, K. (1996). Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(4), 161-221.
- [5] 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.
- [6] Koike, J., Parkin, D.M., Nastasi, M. (1991). Amorphous Phase Formation in NiTi During Cold Rolling. *Materials Research Society*, 186, 161-167.
- [7] Brailovski, V., Prokoshkin, S. D., Khmelevskaya, I. Y., Inackyan, K. E., Demers, V., Dobatkin, S. V., et al. (2006). Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing. *Materials Transactions*, 47(3), 795-804.
- [8] Trochu, F., Brailovski, V., Vachon, N., Terriault, P. (1997). *Les alliages à mémoire de forme et leurs applications industrielles*. Montréal: École Polytechnique de Montréal.
- [9] Wu, S. K., Lin, H. C., & Chen, S. H. (2001). Phenomenological analysis of martensitic transformation in cold-rolled TiNi-base shape memory alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3), 149-156.
- [10] Thoma, P. E., Angst, D. R., & Schachner, K. D. (1995). The effect of cold work, heat treatment, and composition on the austenite to R-phase transformation temperature of Ni-Ti shape memory alloys. *Journal de physique IV, Colloque C8, supplément au Journal de Physique III*, 5, 557-562.
- [11] Gupta, S., Sczerzenie, F. (1997). *Effect of cold work on mechanical properties and on TTR's of nickel titanium shape memory alloy*. Paper presented at the SMST-97, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA.

- [12] Uchil, J., Mohanchandra, K. P., Kumara, K. G., & Mahesh, K. K. (1998). Study of critical dependence of stable phases in Nitinol on heat treatment using electrical resistivity probe. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 251(1-2), 58-63.
- [13] Huang, X., & Liu, Y. (2001). Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 45(2), 153-160.
- [14] Pelton, A. R., DiCello, J., & Miyazaki, S. (2000). *Optimisation of processing and properties of medical-grade nitinol wire*. Paper presented at the SMST-2000, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA.
- [15] Wurzel, D. (2001). Effects of different thermomechanical treatments on fatigue of NiTi shape memory alloys. *Journal de physique IV*, 11, 535-540.
- [16] Pons, J., Jordan, L., Morniroli, J.P., Portier, R. (1995). Study of dislocations generated by thermal cycling in Ni-Ti-Co shape memory alloy. *Journal de physique IV*, 5(C2), 293-298.
- [17] Uchil, J., Kumara, K. G., & Mahesh, K. K. (2002). Effect of thermal cycling on R-phase stability in a NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 332(1-2), 25-28.
- [18] Miyazaki, S. (Ed.). (1990). *Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of Ni-Ti alloys, engineering aspects of shape memory alloys*. London: Butterworth-Heinemann.
- [19] Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y., & Otsuka, K. (1986). Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys. *Metallurgical Transactions A*, 17A, 115-120.
- [20] Tobushi, H., Yamada, S., Hachisuka, T. Ikai, A., Tanaka, K. (1996). Thermomechanical properties due to martensitic and R-phase transformations of TiNi shape memory alloy subjected to cyclic loadings. *Smart Materials and Structures*, 5(6), 788-796.
- [21] Cai, W., Zhang, C.S., Znao, C.L. (1994). Recovery stress of Ni-Ti-Nb wide-hysteresis shape memory alloy under constant strain and thermomechanical cycling. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 8-9.
- [22] Lin, P. H., Tobushi, H., Tanaka, K., Lexcellent, C., Ikai, A. (1995). Recovery stress of TiNi shape memory alloy under constant strain. *Archives of Mechanics*, 47(2), 281-293.
- [23] Tobushi, H., Ohashi, Y., Saida, H., Hori, T., & Shirai, S. (1992). Recovery stress and recovery strain of TiNi shape memory alloy. *JSME International Journal*, 35(1).

- [24] 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.
- [25] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678.
- [26] Khmelevskaya, I. Y., Prokoshkin, S. D., Trubitsyna, I. B., Belousov, M. N., Dobatkin, S. V., Tatyagin, E. V., et al. (2008). Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, 481-482(1-2 C), 119-122.
- [27] Lu, K., Luck, R., & Predel, B. (1993). *Thermodynamics of the transition from the amorphous to the nanocrystalline state*. Paper presented at the Journal of Non-Crystalline Solids - Proceedings of the 8th International Conference on Liquid and Amorphous Metals - LAM-8, Vienna, Aust.
- [28] 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 and Engineering A*, 339(1-2), 159-165.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Wang, Y., Chen, M., Zhou, F., & Ma, E. (2002). High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature*, 419(6910), 912-915.
- [32] Hertzberg, R. W. (1995). *Deformation and fracture mechanics of engineering materials* (fourth ed.). Hoboken.
- [33] Hanlon, T., Suresh, S., & Tabachnikova, E. D. (2005). Fatigue behavior of nanocrystalline metals and alloys. *International Journal of Fatigue*, 27(10-12), 1147-1158.
- [34] Hanlon, T., Kwon, Y.-N., & Suresh, S. (2003). Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals. *Scripta Materialia*, 49(7), 675-680.
- [35] Fujita, K., Inoue, A., & Zhang, T. (2000). Fatigue crack propagation in a nanocrystalline Zr-based bulk metallic glass. *Materials Transactions, JIM*, 41(11), 1448-1453.

- [36] Patlan, V., Vinogradov, A., Higashi, K., & Kitagawa, K. (2001). Overview of fatigue properties of fine grain 5056 Al-Mg alloy processed by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A*, 300(1-2), 171-182.
- [37] Agnew, S. R., Vinogradov, A. Y., Hashimoto, S., & Weertman, J. R. (1999). Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation. *Journal of Electronic Materials*, 28(9), 1038-1044.
- [38] Vinogradov, A., Hashimoto, S., & Kopylov, V. I. (2003). Enhanced strength and fatigue life of ultra-fine grain Fe-36Ni Invar alloy. *Materials Science and Engineering A*, 355(1-2), 277-285.
- [39] Vinogradov, A., Nagasaki, S., Patlan, V., Kitagawa, K., & Kawazoe, M. (1999). Fatigue properties of 5056 Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing. *Nanostructured Materials*, 11(7), 925-934.
- [40] Hoppel, H. W., Kautz, M., Xu, C., Murashkin, M., Langdon, T. G., Valiev, R. Z., et al. (2006). An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys. *International Journal of Fatigue*, 28(9), 1001-1010.
- [41] Ovid'ko, I. A., & Sheinerman, A. G. (2004). Triple junction nanocracks in fatigued nanocrystalline materials. *Reviews on Advanced Materials Science*, 7(1), 61-66.
- [42] Vinogradov, A., & Hashimoto, S. (2003). Fatigue of severely deformed metals. *Advanced Engineering Materials*, 5(5), 351-358.
- [43] Ke Lu. (1999). Synthesis of Nanocrystalline Materials from Amorphous Solids. *Advanced Materials*, 11(13), 1127-1128.
- [44] Kumar, K. S., Van Swygenhoven, H., & Suresh, S. (2003). Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*, 51(19), 5743-5774.
- [45] Lu, K., Wei, W. D., & Wang, J. T. (1990). Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(12), 2319-2323.
- [46] Tong, H. Y., Wang, J. T., Ding, B. Z., Jiang, H. G., & Lu, K. (1992). Structure and properties of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150(1-3), 444-447.
- [47] Zhang, H. Y., Hu, Z. Q., & Lu, K. (1995). Hall-Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state. *Journal of Applied Physics*, 77(6), 2811.
- [48] Liu, X. D., Wang, J. T., Hu, Z. Q., & Ding, B. Z. (1993). Structure and properties of Fe-based nanocrystalline alloys containing a small amount of transition elements. *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, A169(1-2), 17-19.

- [49] Liu, X. D., Ding, B. Z., Hu, Z. Q., Lu, K., & Wang, Y. Z. (1993). Properties of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys generated by crystallization of the amorphous alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 192(4), 345-350.
- [50] Wang, Y. Z., Qiao, G. W., Liu, X. D., Ding, B. Z., & Hu, Z. Q. (1993). Electrical resistivity of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys obtained by crystallization of the amorphous alloy. *Materials Letters*, 17(3-4), 152-154.
- [51] Lu, K., Wang, J. T., & Wei, W. D. (1991). Thermal expansion and specific heat capacity of nanocrystalline Ni-P alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(3), 619-623.
- [52] Ewert, J. C., Bohm, I., Peter, R., & Haider, F. (1997). The role of the martensite transformation for the mechanical amorphisation of NiTi. *Acta Materialia*, 45(5), 2197-2206.
- [53] Segal, V. M. (1995). Materials processing by simple shear. *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, A197(2), 157-164.
- [54] Grant, D. M., Green, S. M., & Wood, J. V. (1995). Surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(3), 1045-1051.
- [55] Masounave, J., Hamel, F., Bathias, C., (Ed.). (1987). *Nouveaux Matériaux Métalliques et Nouveaux Procédés de Fabrication*. Montréal: Conseil National de Recherches du Canada.
- [56] Chen, J. Z., & Wu, S. K. (2001). Crystallization temperature and activation energy of rf-sputtered near-equiatomic TiNi and Ti50-Ni40-Cu10 thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3), 159-165.
- [57] *The Foundation Coalition*. (2006). Retrieved 01 septembre 2006, from www.foundationcoalition.org
- [58] Segal, V. M. (1999). Equal channel angular extrusion: From macromechanics to structure formation. *Materials Science and Engineering A*, 271(1-2), 322-333.
- [59] 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.
- [60] 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.

- [61] Kockar, B., Karaman, I., Kim, J. I., Chumlyakov, Y. I., Sharp, J., & Yu, C.-J. M. (2008). Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy. *Acta Materialia*, 56(14), 3630-3646.
- [62] Prokoshkin, S. D., Khmelevskaya, I. Y., Dobatkin, S. V., Trubitsyna, I. B., Tatyagin, 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.
- [63] Waitz, T., Kazykhanov, V., & Karnthaler, H. P. (2004). Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM. *Acta Materialia*, 52(1), 137-147.
- [64] Kim, H. S. (2001). *Finite element analysis of high pressure torsion processing*. Paper presented at the 5th Asia Pacific Conference on Materials Processing, Jun 25 2001, Seoul.
- [65] 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.
- [66] Lin, H. C., Wu, S. K., Chou, T. S., & Kao, H. P. (1991). Effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(9), 2069-2080.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] Mielnik, E. M. (1991). *Metalworking science and engineering*. New York.
- [70] Ghosh, S., Li, M., & Gardiner, D. (2004). A computational and experimental study of cold rolling of aluminum alloys with edge cracking. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, 126(1), 74-82.
- [71] Rowe, G. W. (1965). *An introduction to the principles of metalworking*. London.
- [72] Yan, H., & Lenard, J. G. (2004). A study of warm and cold roll-bonding of an aluminium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 385(1-2), 419-428.
- [73] Voith, M., Dernei, L., Zupko, I., & Voith, K. (1993). Optimisation of cold strip rolling. *Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 105(3), 211-224.

- [74] Shirizly, A., & Lenard, J. G. (2000). Effect of scaling and emulsion delivery on heat transfer during the hot rolling of steel strips. *Journal of Materials Processing Technology*, 101(1), 250-259.
- [75] Avitzur, B. (1968). *Metal forming : processes and analysis*. New York.
- [76] Lenard, J. G. (2004). The effect of roll roughness on the rolling parameters during cold rolling of an aluminum alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 152(2), 144-153.
- [77] Lenard, J. G., & Dick, K. (2005). The effect of roll roughness and lubricant viscosity on the loads on the mill during cold rolling of steel strips. *Journal of Materials Processing Technology*, 168(1), 16-24.
- [78] Huart, S., Dubar, M., Deltombe, R., Dubois, A., & Dubar, L. (2004). Asperity deformation, lubricant trapping and iron fines formation mechanism in cold rolling processes. *Wear*, 257(5-6), 471-480.
- [79] Stephany, A., Ponthot, J. P., Collette, C., & Schelings, J. (2004). Efficient algorithmic approach for mixed-lubrication in cold rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154, 307-313.
- [80] Zhang, S., & Lenard, J. G. (1993). *Measurements of forward slip in cold rolling*. Paper presented at the Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting, Nov 28-Dec 3 1993, New Orleans, LA, USA.
- [81] Imaizumi, S., Igarashi, M., & Shibata, J. (2005). Study of oiliness agent for cold rolling oil of copper and copper alloy. *Furukawa Review*(28), 39-45.
- [82] Herian, J. (2005). The impact of tension and back tension on band widening. *Wire Industry*, 72(849), 27-30.