

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار-عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DU SOLIDE



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat**

EN PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Elaboration et caractérisation de nanomatériaux à mémoire de forme par mécano synthèse

Présentée par : SAKHER Elfahem

Directeur de thèse: BENCHIHEUB Mostepha

Professeur U. Annaba

Co-directeur de thèse : BELLUCCI Stefano

Professeur LNF- Italie

DEVANT LE JURY :

Président : GASMI Ali

Professeur U. Annaba

Examineurs : OTMANI Amara

Professeur U. Skikda

AMARA Abdelaziz

Professeur U. Annaba

Année universitaire : 2018/2019

Abstract:

Nanostructured $Ni_{50}Ti_{50}$ powders were prepared by mechanical alloying from elemental Ni and Ti micrometer-sized powders, using a planetary ball mill type Fritsch Pulverisette 7. In this study, the effect of milling time on the evolution of morphological, structural and magnetic properties is investigated.

The chemical composition homogeneity and the powder morphology and size were studied by scanning electron microscopy coupled with electron dispersive X-ray spectroscopy. By increasing grinding, both by the dominance of fracturing on cold welding and by increasing the amount of amorphous phase, the fragility of the powders increases. As a result, the particle size is substantially reduced, and their spherical equiaxial morphology increases. The appearance and the increase of number of the crystalline particles after 72 hours of grinding, and as explained above, a large number of particles are observed which appear in crystalline form. The cartographic analysis shows an excellent distribution of the elements compared to the previous results.

Through Rietveld refinements of X-ray patterns, phase composition and structural/microstructural parameters such as lattice parameters, average crystallite size $\langle L \rangle$, microstrains $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, and stacking faults probabilities (SFP) in the frame of MAUD software have been obtained. For prolonged milling time, a mixture of amorphous phase, NiTi-martensite (B19') and NiTi-austenite (B2) phases, in addition to FCC-Ni (Ti) and HCP-Ti(Ni) solid solutions were formed. The crystallite size decreases to the nanometer scale while the internal strain increases. It is observed that for longer milling time, plastic deformations introduce a large amount of stacking faults in HCP-Ti (Ni) rather than in FCC-Ni(Ti), which are mainly responsible of the observed large amount of the amorphous phase.

Magnetic measurements of the milled $Ni_{50}Ti_{50}$ powder mixture exhibit a soft ferromagnetic character where the magnetic parameters are found to be very sensitive to the milling time mainly due to the particle size refinement as well as the formation of amorphous phase. After 72 hours of grinding, the coercive field H_c increased to 285.8 Oe, and may be due to: (i) decrease in the ratio of the amorphous phase and (ii) increase in the proportion of martensitic phase (21.58496%). We can deduce from this change that the values of M_s and M_r are affected only by the amorphous phase. The higher the percentage of the amorphous phase, the lower the proportions of M_s and M_r .

Keywords :

Nanocrystalline, Mechanical alloying, $Ni_{50}Ti_{50}$, Microstructure, Rietveld refinement, Amorphous, NiTi-martensite (B19'), NiTi-austenite (B2), solid solutions and ferromagnetic.

Résumé :

Des poudres $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ nanostructurées ont été préparées par broyage mécanique à partir de poudres élémentaires de taille micrométrique Ni et Ti, en utilisant un broyeur planétaire à billes de type Fritsch Pulverisette 7. Dans cette étude, l'effet du temps de broyage sur l'évolution des paramètres structuraux et microstructuraux est étudié.

L'homogénéité de la composition chimique et la morphologie et la taille de la poudre ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'électrons (EDS). Il a été observé lors de la progression du broyage, la domination de la fracturation sur le processus de soudage conduisant à l'augmentation de la quantité de phase amorphe. La fragilité des poudres augmente au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. La taille des particules est sensiblement réduite et la morphologie sphérique est de plus en plus prépondérante. L'apparition et l'augmentation en nombre de particules cristallines sont observées après 72 h de broyage. L'analyse cartographique montre une excellente distribution des éléments à partir de 24 heures de broyage comparée à celle obtenue aux premiers temps de broyage.

Les diffractogrammes obtenus des poudres broyées ont été affinés par la méthode de Rietveld, en utilisant le programme MAUD. Différents paramètres ont été étudiés notamment la composition des phases trouvées et leurs paramètres structuraux / microstructuraux tels que les paramètres du réseau, la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$, les taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et les probabilités de fautes d'empilement (SFP).

Pour un temps de broyage prolongé, un mélange de phase amorphe, de phases cristallines NiTi-martensite (B19') et NiTi-austénite (B2), en plus des solutions solides FCC-Ni (Ti) et HCP-Ti (Ni), se sont formées. La taille des cristallites diminue jusqu'à l'échelle nanométrique tandis que le taux de microdéformations augmente. On observe que pour des temps de broyage les plus longs, les déformations plastiques introduisent une grande quantité de défauts d'empilement dans HCP-Ti (Ni) plutôt que dans FCC-Ni (Ti), qui sont principalement responsables de la grande quantité de phase amorphe observée.

Les mesures magnétiques du mélange de poudres $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ broyées présentent un caractère ferromagnétique doux où les paramètres magnétiques se révèlent très sensibles au temps de broyage, principalement en raison du raffinement de la taille des particules ainsi que de la formation de la phase amorphe. Après 72h de broyage, le champ coercitif H_c augmente de la valeur 32.8 pour atteindre 285.8 Oe, cela peut être dû à : (i) diminution du rapport de la phase amorphe et (ii) l'augmentation de la proportion de phase martensitique (21,58%). Nous avons également observé un changement dans les valeurs de M_s et M_r qui ne sont affectées que par la phase amorphe, Plus le pourcentage de la phase amorphe est élevé, plus les proportions de M_s et M_r sont faibles.

Mots clés :

Nanocristallins, Broyage mécanique, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, Microstructure, raffinement de Rietveld, Amorphe, NiTi-martensite (B19'), NiTi-austénite (B2), Solutions solides et Ferromagnétique doux.

الملخص:

تم تحضير المساحيق $Ni_{50}Ti_{50}$ النانوية بواسطة المطحنة الميكانيكية من مساحيق ميكرومتريّة للنّيكّل والتيتانيوم، باستخدام مطحنة الكرات من نوع "Fritsch Pulverisette 7". في هذه الدراسة، يتم دراسة تأثير وقت الطحن على تطور الخصائص المورفولوجية والبنية والمغناطيسية.

تمت دراسة تجانس التركيبة الكيميائية والمورفولوجية للمساحيق عن طريق مسح المجهر الإلكتروني إلى جانب التحليل الطيفي للأشعة السينية بالإلكترون. تزداد هشاشة المساحيق مع زيادة الطحن، وهذا من خلال الهيمنة على التكسير في اللحام البارد لجزيئات المسحوق وأيضاً زيادة كمية الطور غير المتبلور، ونتيجة لذلك، يتم تقليل حجم الجسيم بشكل كبير، وزيادة المورفولوجي الكروية المتساوية المحاور. ظهور وزيادة عدد الجسيمات البلورية بعد 72 ساعة من الطحن، وكما هو موضح أعلاه، يتم ملاحظة عدد كبير من الجسيمات التي تظهر في شكل بلوري. يوضح تحليل رسم الخرائط توزيعاً ممتازاً للعناصر مقارنةً بالنتائج السابقة.

من خلال تحسينات ريتفالد لأنماط الأشعة السينية باستخدام برنامج MAUD فإننا نحصل على، الاطوار المختلفة المكونة للعينات والمعاملات البنيوية / المجهرية مثل المعاملات الشعيرية (a, b, c) و متوسط حجم البلورات $\langle L \rangle$ و التشوهات المجهرية $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ واحتمالات التراص (SFP). بعد الطحن لفترات طويلة، يتم تشكيل خليط من الطور غير المتبلور والمارتنسيت ($B19'$) واللاوستنيت ($B2$) وأيضاً الخلائط الصلبة من التيتانيوم والنّيكّل. ومع ذلك فإن حجم البلورات يتناقص حتى يصل الى الدرجات النانومترية ويصاحبه ارتفاع في الضغط الداخلي (التشوه المجهري). لوحظ أنه بالنسبة لطول وقت الطحن، فإن التشوه البلاستيكي يدخل كمية كبيرة من أخطاء التراص في التيتانيوم $HCP-Ti (Ni)$ بدلاً من النّيكّل $FCC-Ni (Ti)$ ، التي تكون مسؤولة بشكل أساسي عن الكمية الكبيرة الملحوظة من الطور غير المتبلور.

وتبدي القياسات المغناطيسية لمخلوط مسحوق $Ni_{50}Ti_{50}$ طابعاً مغناطيسياً ناعماً حيث وجد أن المعاملات المغناطيسية حساسة جداً لوقت الطحن ويرجع ذلك أساساً إلى صقل حجم الجسيم وكذلك تشكيل الطور غير المتبلور. بعد 72 ساعة من الطحن، ارتفع الحقل القسري H_c إلى 285.8 أورشتيد وقد يرجع ذلك إلى: (1) انخفاض في نسبة الطور غير المتبلور و (2) زيادة في نسبة طور المارتنسيت (21.58%). يمكننا أن نستنتج من هذا التغيير أن قيم Ms و Mr تتأثر فقط بالطور الغير متبلور. وكلما ارتفعت النسبة المئوية للمرحلة اللابلورية، كلما انخفضت قيم

Ms و Mr

الكلمات المفتاحية:

النانو كريستال، الامورف، الاوستنيت، المارتنسيت، الخلائط الصلبة، الفيرو.

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu, à Dieu le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'études.

Je tiens, avant tout, à exprimer ma profonde gratitude à mon premier encadreur le professeur ***Benchiheb Mostepha*** à la faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar pour la confiance qu'il m'a prodiguée sous sa direction, sans jamais cesser de m'encourager et me pousser vers les horizons de la recherche scientifique, pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant toutes les étapes de ce travail. Je le remercie pour son accueil dans son laboratoire, le ***laboratoire LEAM***, où ont été réalisés la majorité des travaux de cette thèse.

Je ne saurais oublier le professeur ***Bellucci Stephano***, mon second encadreur, pour le remercier infiniment pour tous ses conseils et son aide très précieuse pour l'aboutissement de ce travail. Ce fut un honneur pour moi d'avoir été reçu et encadré pour une partie de ce travail au laboratoire national de Frascati (LNF) appartenant au laboratoire national de physique nucléaire à Rome (Italie).

Je remercie le professeur ***GASMI Ali*** de la faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar pour avoir eu l'amabilité de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici toute ma considération pour m'avoir reçu au sein du ***laboratoire LPS*** en sa qualité de Directeur.

Je suis très reconnaissant au professeur ***OTMANI Amara***, Vice Recteur de l'université de Skikda, d'avoir consacré son temps à examiner ce modeste travail.

Que le professeur ***AMARA Abdelaziz*** de la faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar trouve toute ma gratitude pour l'honneur d'avoir examiné cette thèse

Je voudrais remercier particulièrement le professeur ***BELKAHLA Soliman*** de la faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar dont les conseils m'ont beaucoup aidé à progresser.

Je ne saurais exprimer ma reconnaissance au professeur ***BOUOUDINA Mohamed*** de l'université d'ElBahrein pour toute son aide pour m'avoir permis de faire un stage concluant

en Italie ainsi que les énormes caractérisations qu'il a eu l'amabilité de prendre en charge. Les discussions et conseils prodigués par ses soins ont été d'un apport inestimable.

Je ne saurais oublier de remercier **le Docteur Loudjani** de l'université de Constantine pour son aide tout au long de ce travail et pour ces encouragements continus, ainsi que pour ses précieux conseils et suggestions.

J'exprime ma gratitude à l'équipe de recherche du laboratoire LEAM les professeurs: **Boumaiza Youcef, Boudour Amar ainsi que le Docteur Chouf Saida**. Je les remercie pour leur disponibilité et leur amabilité.

Mes remerciements vont à **Mr. Fedirico** ainsi qu'aux Docteurs **Antononi et Silvia** du laboratoire LNF de Frascati en Italie pour toutes les discussions fructueuses et leur aide lors de mon stage dans ce laboratoire.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de l'université Badji Mokhtar qui ont contribué à ma formation.

J'adresse aussi mes remerciements à tous les étudiants et les personnels de post graduation du département de physique pour leur soutien et leur esprit scientifique.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener ce travail à son terme. Je souhaite bon courage et bonne chance à ceux qui finissent et débutent leur thèse.

ELFAHEM

A MA FAMILLE

**IL FAUT PROFITER
DE CHAQUE SECONDE DE JOIE
ET S'EN TROUVER GRANDIE
UN PEU PLUS CHAQUE JOUR**

Liste des symboles

DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
RE	Résistivité électrique
PTE	Pouvoir thermoélectrique
EA	Emission acoustique
RX	Rayon X
M _s	Température de début de transformation martensitique (martensite start)
M _f	Température de fin de transformation martensitique (martensite finish)
A _s	Température de début de transformation austénitique (austenitestart)
A _f	Température de fin de transformation austénitique (austenite finish)
H _T	Hystérésis
G _A	Energie libre chimique des phases austénitique
G _M	Energie libre chimique des phases martensitique
$\Delta G_{(A \rightarrow M)}$	Variation d'énergie libre de la transformation Austénite-Martensite
$\Delta G_{(M \rightarrow A)}$	Variation d'énergie libre de la transformation Martensite -Austénite
T ₀	Température d'équilibre entre les phases (martensitique/ austénitique)
σ_A	Contrainte
τ	Contrainte de cisaillement
$\cos \chi \cdot \cos \lambda$	Facteur de Schmid
(EMDS)	Effet mémoire de forme double sens
(EMDSA)	Effet mémoire de forme double sens assiste
AMF	Alliage à mémoire de forme
σ_s	Contrainte seuil
ε^{AM}	Déformation de transformation Austénite-Martensite
$\Delta H_{a \rightarrow m}$	Enthalpie de transformation directe.
ρ	Masse volumique.
G*	l'enthalpie libre
V	volume atomique
L	taille des grains
γ_s	l'énergie superficielle du grain
D	taille des grains
$\vec{n}$	Normale de plan d'habitat

Liste des symboles

CC	Cubique centré
CFC	Cubique à faces centrées
HCp	Hexagonale compact
a,b,c	Paramètres cristallins
H	Champ magnétique
Hc	Champ coercitif
Hs	Champ de saturation
μ ,m	Moment magnétique
M	Aimantation
Mr	Aimantation rémanente
Ω	vitesse de rotation du disque
MEB	microscopie électronique à balayage
DRX	diffraction de rayons X
$\langle L \rangle$	taille moyenne des cristallites
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformations
SFP	défait d'empilement
N	nombre moyen de couches compactées
y_i	Intensités observées
y_{ic}	Intensités calculées
w_i	Poids associé à l'intensité observée
I_k	Intensité intégrée de la réflexion
ϕ_k	Fonction de forme du profil
y_{bi}	Fonction polynomiale ajustant l'arrière-plan

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Schématisation bidimensionnelle des transformations de phases displacives.	- 5 -
I.2	Effet produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de phase mère(a) à l'échelle macroscopique, (b) à l'échelle atomique.	- 6 -
I.3	Phénomène d'auto-accommodation : schéma simplifié à deux variantes dans un monocristal d'austénite(a) à l'échelle macroscopique, (b) à l'échelle atomique.	- 7 -
I.4	Représentation schématique de la transformation martensitique..	- 8 -
I.5	Températures et hystérésis de la transformation martensitique.	- 9 -
I.6	Transformation thermoélastique de type I. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < M_s < A_s < A_f$	- 11 -
I.7	Transformation thermoélastique de type II. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < A_s < M_s < A_f$	- 11 -
I.8	Variation de l'énergie libre austénitique et martensitique en fonction de la température	- 12 -
I.9	Schématisation de la loi de Clausius Clapeyron. (1) à température constante et contrainte croissante. (2) à contrainte constante et température croissante.	- 13 -
I.10	Illustration et définition d'un alliage à mémoire de forme	- 14 -
I.11	Chargement thermomécanique séquentiel permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens [40]	- 15 -
I.12	Effet mémoire de forme simple sens [42]	- 16 -
I.13	Effet mémoire double sens	- 16 -
I. 14	Effet superélastique. a) Monocristal b) Polycristal	- 18 -
I.15	<i>les trois propositions de diagramme d'équilibre du Ti Ni (en % atomique) :</i> (a) Duwez et Taylor [55] (b) Purdy and parr [57] (c) Wasilewski et al [59]	- 23 -
I.16	Evolution de la température de transformation M_s de l'alliage	- 24 -

	NiTi en fonction de la composition atomique en Ni [61]	
I.17	Présentation des structures martensite (B'19) et austénite (B₂) en système NiTi.	- 25 -
I.18	Le changement structural de l'austénite en phase R.	- 26 -
I.19	La structure rhomboédrique de la phase R du NiTi	- 27 -
II. 1	Exemples visuels de la taille et de l'échelle des nanotechnologies.	- 33 -
II. 2	Représentation des types de matériaux nanostructurées	- 36 -
II.3	Modification du champ coercitif en fonction (a) de la taille des domaines cristallins. (b) de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux.	- 39 -
II.4	Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage.	- 44 -
II.5	Différentes étapes d'agglomération au cours du broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.	- 44 -
II.6	Principe du broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécaniques.	- 45 -
II.7	Schéma de principe du Spark Plasma Sintering	- 49 -
II.8	Schéma du procédé SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis).	- 50 -
II.9	Déformation par torsion sous haute pression [47]	- 50 -
II.10	Presse angulaire à canaux égaux (P est la pression imposée : ϕ l'angle entre les canaux [47]).	- 51 -
II.11	Schéma de la chambre d'explosion électrique 1 - couvercle, 2 - récipient cylindrique d'acier inoxydable, 3 - électrodes en cuivre, 4 - les blocs d'isolation, 5 – eau distillée, 6 - bâtons de graphite de haute pureté [47]	- 52 -
II.12	Superelastic Tire », inspiré par lunaires Apollo Tyres	- 53 -
II.13	Stent dans l'artère coronaire	- 54 -
II.14	nano robot médical.	- 54 -
II.15	Des vêtements plus fonctionnels et intelligents	- 55 -
II.16	Figure II. 16 : (a) Drone / Etats-Unis (b) Drone / Allemagne [SmartBird] (c) Drone / Chine (d) Drone / Japon	- 56 -
III.1	Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7	- 62-
III.2	diffractomètre de type Philips X, Pert	- 63 -

III.3	L'illustration des fonctions de forme de pointe de Gauss et Lorentz	- 66 -
III.4	Le schéma illustrant le pic asymétrique de Bragg	- 67 -
III.5	Contribution des phases cristallines et amorphes à un pattern DRX	- 68 -
III.6	Le Microscope Electronique à Balayage, MEB	- 70 -
III.7	Mesures magnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » model 3900.	- 71 -
IV.1	Morphologie initiale des poudres pures de Ni (1mm, 100µm et 10µm)	- 73 -
IV.2	Morphologie initiale des poudres pures de Ti (1mm, 200µm et 50µm)	- 74 -
IV.3	Morphologies des poudres Ni ₅₀ Ti ₅₀ pour différents temps de broyage :1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72h.	- 76 -
IV.4	morphologie d'une particule de poudre après 1h de broyage.	- 77 -
IV.5	Morphologie des poudres après 1h de broyage : interfaces de soudage qui ne sont pas parfaitement collées et apparition de nanoparticules.	- 78 -
IV.6	Morphologie des poudres après 3h de broyage : présence de nanoparticules et formation de microfissures.	- 78 -
IV.7	Micrographie au MEB des poudres (Ni ₅₀ Ti ₅₀) montrant le soudage à froid (a) et la fracture (b) après 3h de broyage.	- 79 -
IV.8	Morphologie des particules des poudres après 6h de broyage : (a) le phénomène de soudage à froid (b) particule cristalline fracturée et (c) agglomérats de petites particules.	- 80 -
IV.9	Morphologie des particules des poudres broyées après 24h de broyage montrant la présence de l'agglomération de très fines particules.	- 80 -
IV.10	Morphologie des particules des poudres broyées après 48h de broyage présentant l'agglomération de très fines particules.	- 81 -
IV.11	Apparition d'un nombre important de particules cristallines après 72h de broyage.	- 82 -
IV.12	Phénomène de soudage et présence de microfissures après 72 h de broyage.	- 82 -
IV.13	Cartographie de la distribution des éléments de poudre Ni ₅₀ Ti ₅₀ après 1h de broyage.	- 83 -
IV.14	Cartographie de la distribution des éléments de poudre Ni ₅₀ Ti ₅₀ après 3h de broyage.	- 84 -
IV.15	Cartographie de la distribution des éléments sur une particule après 3h de broyage.	- 84 -
IV.16	Cartographie de la distribution des éléments sur un autre type de particules après 3h de broyage.	- 85 -
IV.17	Cartographie de la distribution des éléments sur une particule cristalline après 6h de broyage.	- 86 -
IV.18	Cartographie de la distribution des éléments de poudre Ni ₅₀ Ti ₅₀ après 12h de broyage.	- 86 -
IV.19	Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur une particule après 12h de broyage.	- 87 -

IV.20	Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des agrégats de particules après 48h de broyage.	- 88 -
IV.21	Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des particules après 72h de broyage.	90
IV.22	Evolution du pourcentage de contamination des échantillons par O ₂ et Fe.	91
IV.23	Concentration des éléments primaires (Ni et Ti) lors du broyage.	92
IV.24	Evolution des diffractogrammes de DRX du mélange Ni ₅₀ Ti ₅₀ broyé après différents temps de broyage.	94
IV.25	Affinements de Rietveld pour le diagramme XRD : (a) Ni (GOF = 1,54) et (b) Ti (GOF = 1,11).	95
IV.26	Affinements de Rietveld des diffractogrammes obtenus pour les temps de broyage: (a) 1h , (b) 3h et (c) 6h.	97
IV.27	Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 12h de broyage.	98
IV.28	Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 24h de broyage.	99
IV.29	Affinements de Rietveld des diffractogrammes obtenus pour les temps de broyage (f) 48h et (g) 72h.	100
IV.30	Evolution des proportions des phases identifiées en fonction du temps de broyage.	101
IV.31	Evolution de (a) la taille moyenne de cristallite et (b) microdéformations en fonction du temps de broyage.	103
IV.32	Evolution de la densité des dislocations de Ni et Ti en fonction du temps de broyage.	106
IV.33	Evolution de la probabilité de défaut d'empilement pour Ni et Ti en fonction du temps de broyage.	108
IV.34	Variation du nombre moyen (N) de couches compactées entre deux fautes d'empilement en fonction du temps de broyage.	109
IV.35	Courbe d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) du Ni pur utilisé dans le broyage.	112
IV.36	Courbe d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) du Ti pur utilisé dans le broyage.	113
IV.37	Couplage d'échange interfacial entre une couche Ni et une couche Ti.	114
IV.38	Boucles d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) pour des poudres de Ni ₅₀ Ti ₅₀ broyées (1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72h) mesurées à la température ambiante.	116
IV.39	Boucles d'hystérésis pour des poudres de Ni ₅₀ Ti ₅₀ broyées (12, 24, 48 et 72h).	117
IV.40	Variation de l'aimantation rémanente, Mr, en fonction du temps de broyage pour Ni ₅₀ Ti ₅₀ .	118
IV.41	Variation de l'aimantation à saturation, Ms, en fonction du temps de broyage pour Ni ₅₀ Ti ₅₀ .	120

IV.42	Variation de coercivité (H_c) pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.	122
IV.43	Variation de H_c et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.	123
IV.44	Variation de M_s et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.	124
IV.45	Variation de M_r et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.	125
IV.46	Variation de l'aimantation rémanente réduite (M_r/M_s) en fonction du temps de broyage	126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Différentes propriétés des éléments purs (Titane et Nickel).	- 20 -
I.2	Propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'alliage Ti-Ni.	- 21 -
I.3	Détermination de la structure de martensite dans NiTi, selon HS (Hehemann, 1971), MS (Michal, 1981), OSS (Otsuka, 1971) et BGK MS (Buhrer, 1983) [62-65].	- 25 -
III.1	Caractéristiques du broyeur de type pulverisette P7.	- 61-
IV.1	Proportions des éléments identifiés par EDS des agrégats de particules après 12h de broyage.	-88-
IV.2	Proportions des éléments identifiés par EDS des agrégats de particules après 48h de broyage.	- 89 -
IV.3	Proportions des éléments identifiés par EDS d'un groupe de particules après 72h de broyage.	-90-
IV.4	Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures de Ti et Ni.	-95-
IV.5	Résultats de l'affinement des diffractogrammes des poudres broyées pour différents temps de broyage.	-96-
IV.6	Variation des paramètres de mailles de Ni, Ti, NiTi-austénite et NiTi-martensite pour chaque temps de broyage obtenus à partir de l'analyse de Rietveld.	-105-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERAL

1

CHAPITRE I

Les alliages a mémoire de forme et l'alliage NiTi et leur propriétés

I.1	La transformation martensitique	4
I.1.1	Introduction	4
I.1.2	La transformation est du premier ordre	4
I.1.3	Déformation homogène du réseau	5
I.1.4	Différents aspect de la transformation martensitique	5
I.1.4.1	Aspect géométrique	5
I.1.4.2	Aspect cristallographique	7
I.1.6	Caractéristiques thermiques	8
I.1.6.1	Températures de transformation	8
I.1.7	Aspect cinétique	10
I.1.7.1	Germination	10
I.1.7.2	Croissance	10
I.1.8	Les différents types de transformation martensitique	10
I.1.9	Transformation thermo élastique	10
I.1.10	Aspect thermodynamique	11
I.1.11	Aspect mécanique	13
I.2	Propriétés thermomécaniques des AMF	14
I.2.1	Introduction	14
I.2.2	Effet mémoire de forme	15
I.2.2.1	Effet mémoire de forme simple sens	15
I.2.2.2	Effet mémoire de forme double sens	16
I.2.2.3	Effet super-élastique	17
I.3	Les alliages NiTi et leur propriétés	19
II.3.1	Présentation des éléments pure Titane et Nickel	19

I.3.1.1	Titane	19
I.3.2.2	Nickel	19
I.3.2	Généralité sur l'alliage NiTi	20
I.3.3	Diagramme d'équilibre du system Ti-Ni	22
I.3.4	Cristallographie de l'alliage NiTi	24
I.3.4.1	Phase austénite	24
I.3.4.2	Phase martensite	24
I.3.4.3	Phase R	26
I.3.5	Méthodes d'élaborations	27
I.3.5.1	Elaborations par fusion	27
I.3.5.2	Elaboration par SHS	28
I.3.5.3	Elaboration par frittage	28
	Référence	29

CHAPITRE II

Les nanomatériaux et les alliages NiTi nanostructurés

II.1	Nanotechnologie	33
II.2	Les matériaux nanostructurés	34
II.3	Classification des nanomatériaux	35
II.4	Propriétés des nanomatériaux	36
II.4.1	Propriétés physiques	36
II.4.2	Energies et diffusion	37
II.4.3	L'expansion thermique	38
II.4.4	Propriétés électriques	38
II.4.5	Propriétés optiques	38
II.4.6	Propriétés magnétiques	38
II.4.7	Propriétés mécaniques	40
II.4.7.1	Dureté	40
II.4.7.2	La ductilité	41
II.4.7.3	Malléabilité	41
II.5	Synthèse des nanomatériaux	41
II.5.1	Le broyage à haute énergie	42

II.5.1.1	Principe	42
II.5.1.2	Conditions expérimentales du broyage	45
II.5.1.2.1	Nature des poudres	45
II.5.1.2.1.1	Système ductile – ductile	45
II.5.1.2.1.2	Système ductile – fragile	45
II.5.1.2.2	Le broyeur	46
II.5.1.2.3	L'intensité de broyage	47
II.5.1.2.4	Temps de broyage	47
II.5.1.2.5	Rapport massique billes/poudre RBP	48
II.5.1.2.6	Atmosphère de broyage	48
II.5.1.2.7	Température de broyage	48
II.5.2	Frittage flash (Spark Plasma Sintering (SPS))	48
II.5.3	Procédé SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis) (combustion auto-entretenu)	49
II.5.4	Torsion à haute pression	50
II.5.5	La méthode d'Electro-explosion de fil (Electro-explosion of wire method (EEW))	52
II.6	Domaines d'application des alliages NiTi nanostructurés	52
II.6.1	Secteur aérospatial	53
II.6.2	Secteur biomédical	54
II.6.3	Secteur industrielle	55
II.6.4	Secteur militaire	55
II.6.4.1	Drone urbain	55
	References	57

CHAPITRE III

Procédure expérimentale

III.1.	Synthèse des échantillons	61
III.1.1.	Broyeur utilisé	61
III.1.2	Conditions d'élaboration	62
III. 2	Caractérisation des poudres	62
III.2.1	Diffraction des rayons X	63
III.2.1.1	Affinement des diffractogrammes X (Méthode de Rietveld)	63
III.2.2	Microscope électronique à balayage	70
III.2.3	Mesures magnétiques	70
	Références	72

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1	Etude morphologique et microstructurale	73
IV.1.1	Morphologie des particules de poudre	73
IV .1.1.1	Morphologie des éléments purs	73
IV .1.1.2	Morphologie des poudres broyées	75
IV.1.2	Analyse de la composition chimique par EDX	83
IV 2.	Analyse des poudres broyées par la diffraction des rayons - X	94
IV.2.1	Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures	96
IV.2.2	Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage	97
IV .2.3	Evolution des phases obtenues en fonction du temps de broyage	103

IV.2.4	Evolution des de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ en fonction du temps de broyage	105
IV.2.5	Evolution des paramètres de maille	107
IV.2.6	Densité des dislocations	108
IV.2.7	Défauts d'empilement	109
IV 3	Etude magnétique	112
IV. 3. 1	Cycles d'hystérésis Aimantation – champ magnétique des éléments purs (Ni et Ti)	114
IV. 3. 2	Couplage d'échange interfaciale	116
IV. 3. 3	Courbes Aimantation-Champ magnétique (M-H)	117
IV. 3. 4	Variations de l'aimantation rémanente (M_r) en fonction du temps de broyage	119
IV. 3. 5	Variations de l'aimantation à saturation (M_s) en fonction du temps de broyage	121
IV. 3. 6	Variations de Champ coercitif, H_c en fonction du temps de broyage	123
IV. 3. 7	L'influence proportions des phases sur les propriétés magnétiques (H_c, M_r et M_s) :	124
IV. 3. 8	Aimantations rémanentes réduites (l'énergie magnétique)	128
	Référence	130
	CONCLUSION GÉNÉRALE	133

Introduction générale

Introduction générale

Les alliages à mémoire de forme NiTi ont suscité de grands intérêts scientifiques et technologiques, en raison de leurs propriétés mécaniques et chimiques remarquables telles que la superélasticité, le comportement de mémoire de forme, la bonne résistance à la corrosion, la capacité de stockage de l'hydrogène et la biocompatibilité. Parmi toutes les applications connues de ces alliages celles du domaine biomédical et dentaire sont très réputées. L'effet de mémoire de forme et l'effet superélastique sont à l'origine de ces applications en relation directe avec par l'existence de phases NiTi-austénite (B2) et NiTi-martensite (B19').

La nature nanométrique de ces alliages ouvre de nouveaux horizons d'utilisation de ces alliages. De nombreux procédés ont été utilisés pour synthétiser des alliages à mémoire de forme nanocristallins, notamment le dépôt par broyage ionique, le melt-spinning, la torsion haute pression, la technique sol-gel, etc...

Parallèlement, des techniques physiques de production de composés intermétalliques NiTi utilisant des poudres de Ni et de Ti ont été rapportées comme la métallurgie des poudres, la synthèse auto-propagatrice à haute température, la compression explosive, et le broyage mécanique (MA)[1].

Parmi les méthodes citées ci-dessus, le broyage mécanique (MA) s'est révélé très efficace dans la synthèse d'alliages nanocristallins. Grâce à cette technique, une grande variété de matériaux sont produits tels que les intermétalliques, les solutions solides étendues, les quasicristaux et les phases amorphes [2]. Dans ce procédé, la réduction de la taille des particules est observée, ce qui conduit à des matériaux à grains ultrafins ou nanocristallins.

En raison des granulométries très fines, les matériaux nanocristallins présentent des propriétés différentes et souvent considérablement améliorées par rapport aux matériaux polycristallins à grains grossiers classiques [3].

Le broyage de mélange de poudres élémentaires Ni et Ti peut conduire, en plus de la phase amorphe, à des solutions solides nanocristallines, la phase NiTi-austénite (B2) et NiTi-martensite (B19') [4]. Il est alors très important de caractériser les poudres obtenues par MA en termes de composition de phases en plus des caractéristiques structurales et microstructurales.

Le but de ce travail de recherche est consacré à l'étude de l'influence du temps de broyage sur les modifications structurales et microstructurales se produisant dans le mélange de poudres $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ allié mécaniquement. L'utilisation de la caractérisation par RX est dans ce cas incontournable et particulièrement l'utilisation de la méthode de Rietveld dans les systèmes, où coexistent la phase amorphe et cristalline, s'avère nécessaire.

L'analyse de Rietveld, qui est un ajustement complet des motifs de rayons X, a été décrite comme une méthode puissante pour la caractérisation structurale et microstructurale, incluant des analyses de phases qualitatives et quantitatives de matériaux nanocristallins multiphasés contenant un nombre significatif de réflexions chevauchantes.

Ici, il convient de mentionner que la forme du pic de diffraction peut être décrite comme une combinaison de deux fonctions, l'une Gaussienne associée aux microdéformations et l'autre Lorentzienne associée à la taille des cristallites. De nombreux modèles, Williamson-Hall [5], Halder-Wagner [6], Warren-Averbach [7] et Rietveld [8] ont pris en considération les paramètres instrumentaux. Dans la littérature, la méthode de Rietveld a été adoptée avec succès pour la détermination des paramètres microstructuraux de divers systèmes [9, 10].

L'analyse des diffractogrammes de poudres de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ broyées à différents temps en utilisant l'affinement par la méthode de Rietveld a permis d'accéder à la composition des phases et leurs paramètres de réseau, à la taille des cristallites, aux taux de microdéformations et aux taux de défauts de réseau tels que la densité de dislocations et les fautes d'empilement.

Parrallèlement à la caractérisation par RX une analyse morphologique des poudres a été menée par microscopie à balayage suivie de l'évolution des propriétés magnétiques de ces poudres en fonction du temps de broyage.

Ce travail est regroupé dans un manuscrit structuré en 4 chapitres.

Le chapitre 1 présente une vision d'ensemble sur la transformation martensitique qui est à l'origine des propriétés des alliages à mémoire de forme, et les différents effets qui découlent de la transformation martensitique : l'effet mémoire de forme et l'effet pseudoélastiques... les alliages NiTi et leur propriétés sont présentés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente un bref rappel des notions générales sur les nanomatériaux, avec leurs propriétés mécaniques, magnétiques..., suivies par la présentation des propriétés structurales particulières des alliages NiTi nanostructurés et les applications des alliages à mémoire de forme nanostructurés. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont présentés dans ce chapitre. Une attention particulière a porté sur le broyage mécanique.

Pour étudier l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des échantillons élaborés, nous avons associé plusieurs techniques de caractérisation : Microscopie électronique à balayage, Diffraction de rayon X, affinement par la méthode de Rietveld, suivi par une analyse des propriétés magnétiques par VSM. Ces techniques sont présentées dans le chapitre 3.

Les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques ainsi que leurs discussions font l'objet du quatrième et dernier chapitre.

Références :

- [1] Akmal, M., Raza, A., Mudasser, M., Khan., Khan, MI., Hussain, MA.: Materials Science and Engineering C 68 30–36 (2016).
- [2] Karolus, M., Panek, J.: Journal of Alloys and Compounds 658 709-715 (2016).
- [3] Suryanarayana, C.: Rev. Adv. Mater. Sci. 18 203-211 (2008).
- [4] Amini, R., Alijani, F., Ghaffari, M., Alizadeh, M., Okay, AK.: Powder Technology 253 797-802 (2014).
- [5] Williamson, KG., Hall, HW.: Acta Metall;1:22–31 (1953).
- [6] Langford, JI.: J Appl Crystallogr 6:190–6(1973).
- [7] Warren, BE., Averbach, BL.: J Appl Phys 21: 595–9 (1950).
- [8] Rietveld, HM.: J Appl Crystallogr 2:65–71 (1969).
- [9] Ben Makhlof, M., Bachaga, T., Sunol, JJ., Dammak, M., Khitouni, M.: Metals 6. 145 (2016)
- [10] Loudjani, N., Benchiheb, M., Bououdina, M.: J Supercond Nov Magn 2727–2727 (2016)

Chapitre 1

Les alliages a mémoire de forme et l'alliage TiNi et leur propriétés

Ce chapitre s'articule en trois grandes parties. La première concerne La transformation martensitique. Dans la deuxième partie, nous rappelons les alliages a mémoire de forme et leur propriétés, et ensuite à la troisième partie on parle des alliages NiTi et leur propriétés

I.1 La transformation martensitique

I.1.1 Introduction

Historiquement, le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite des aciers (alliage fer-carbone) en martensite lors d'une trempe. Par extension, ce terme a été généralisé pour un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation des aciers [1].

I.1.2 Définitions de la transformation martensitique

Ainsi la définition de la transformation martensitique a été élargie à d'autres alliages et idéalement, on désigne toute transformation displacive du premier ordre entraînant une déformation homogène du réseau constituée principalement par du cisaillement [2, 3,4].

➤ La transformation est displacive ;

Il existe deux grandes familles de transformation de phases : les transformations **reconstructives** et les transformations **displacives** [5]. Les premières se font par rupture des liaisons chimiques. Les déplacements des atomes se font par diffusion. De telles transformations sont donc thermiquement activées et ne peuvent se produire qu'à des températures relativement élevées. Dans la seconde catégorie, une nouvelle phase est produite lors d'une déformation des mailles du cristal, sans rupture des liaisons, par un déplacement coopératif des atomes, c'est-à-dire de manière coordonnée, sur de petites distances (inférieures à une distance interatomique). Ce mécanisme, dans les transformations **displacives** ne nécessite pas d'activation thermique, elles peuvent donc se produire à basses températures [6].

➤ La transformation est du premier ordre :

Il existe une discontinuité de dérivées premières des grandeurs thermodynamiques à la température de transformation. Les deux phases, haute et basse température, peuvent coexister et sont séparées par une interface nette [5].

➤ Déformation homogène du réseau :

Cette déformation est due principalement à un cisaillement. Une conséquence de la déformation homogène est l'existence de relations cristallographiques entre la phase mère et la martensite [7].

Il est à noter que certaines transformations displacives peuvent ne pas conduire à une déformation homogène de réseau, ces transformations sont basées principalement sur des déplacements de type **shuffle** (Figure I.1) qui correspondent à un cisaillement accompagnant un déplacement relatif des atomes à l'intérieur de la maille. Mais bien que displacives, ces transitions ne sont pas considérées comme des transformations martensitiques au vu de la définition retenue [8].

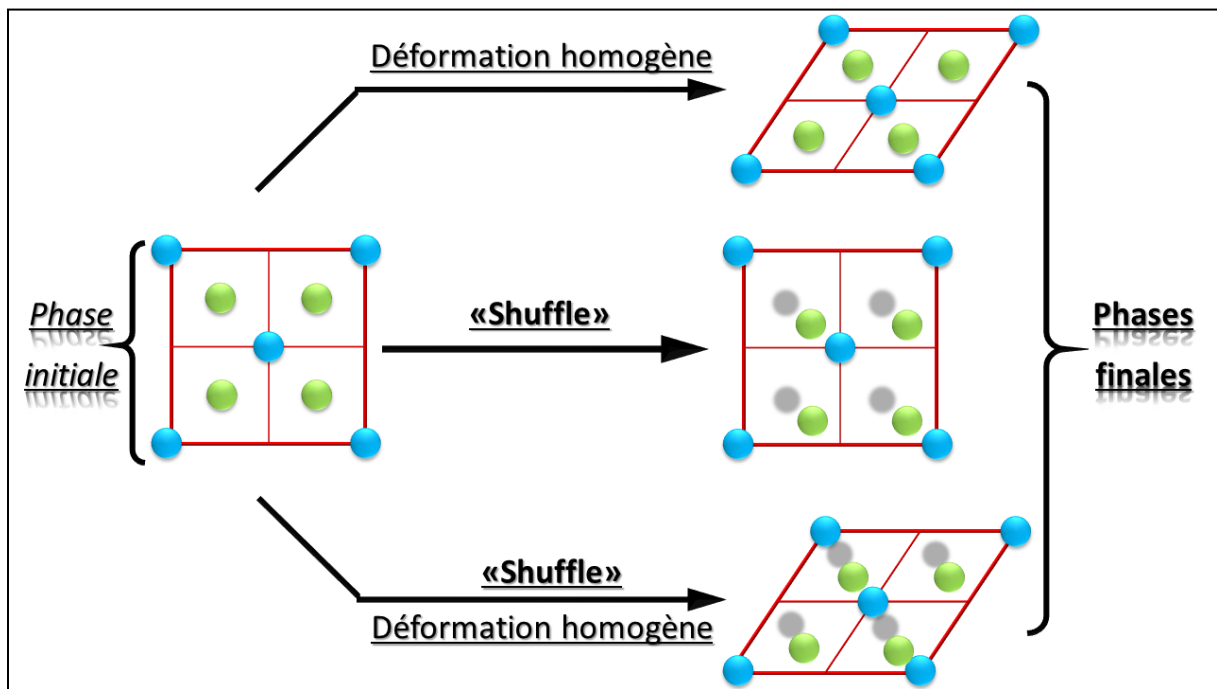


Figure I.1: Schématisation bidimensionnelle des transformations de phases displacives.

I.1.3 Différents aspect de la transformation martensitique

I.1.3.1 Aspect géométrique

La formation du produit martensitique se manifeste par l'apparition de plaquettes qui sont séparées par une interface plane appelée **plan d'habitat** ou **plan d'accrolement** (Figure I.2).

C'est un plan invariant parce que tout vecteur de ce plan ne subit ni déformation, ni rotation à l'échelle macroscopique [9].

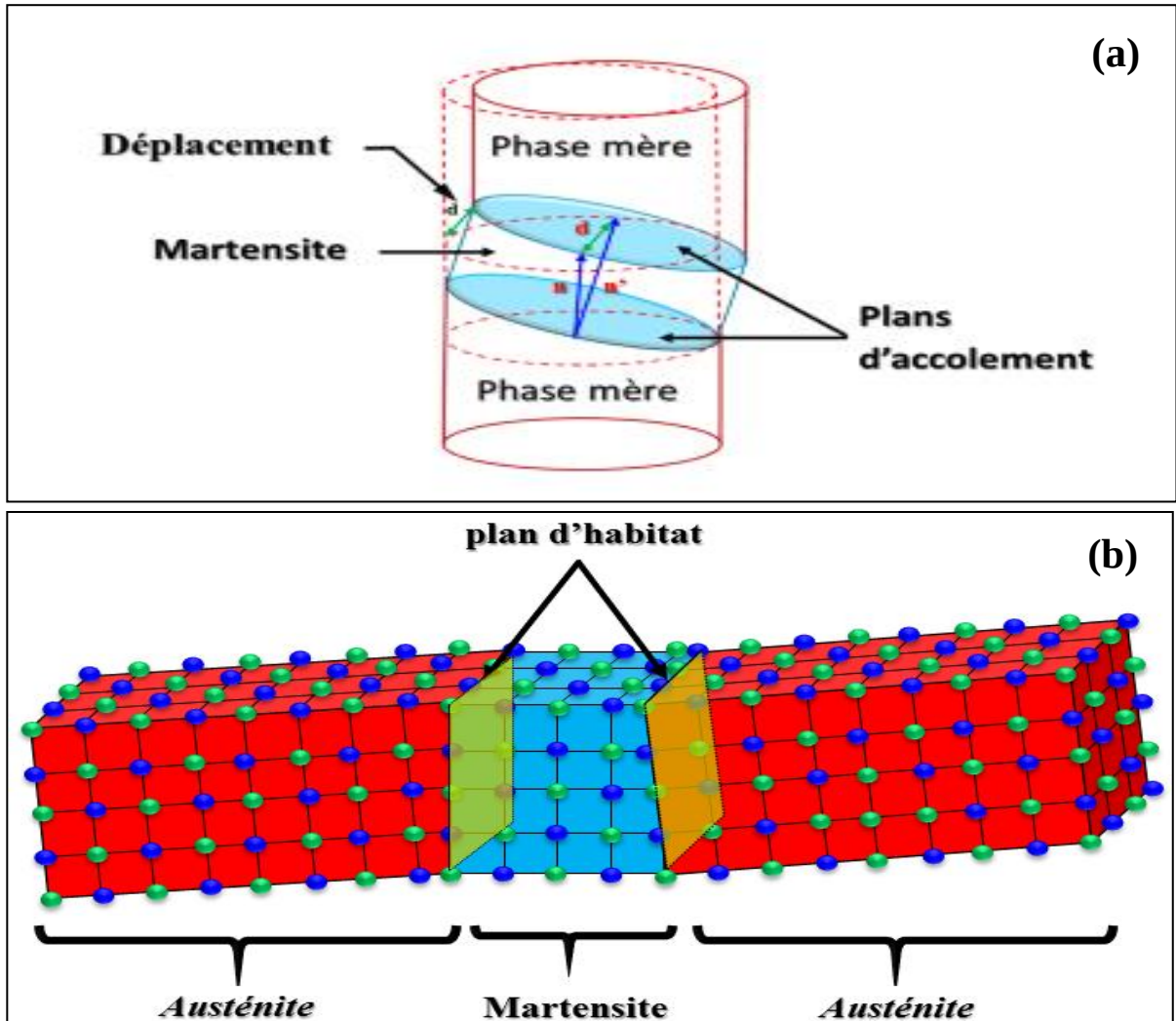


Figure I.2 : Effet produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de phase mère(a) à l'échelle macroscopique,(b) à l'échelle atomique.

La transformation se produit par un cisaillement d'un cristal d'austénite, chaque cisaillement est caractérisé par un plan d'habitat, de normale $\vec{n}$ et la direction de cisaillement $\mathbf{d}$.

A partir d'un monocristal d'austénite (cubique centré), il existe 24 possibilités d'orientation de la martensite (cfc), appelées variantes chacune d'elles caractérisée par un cisaillement $(\vec{n}, \mathbf{d})$.

Les diverses variantes sont équiprobables et leur déformation se compensent mutuellement de telle façon qu'il n'y a pas déformation macroscopique. Ce phénomène est appelé auto-accommodation (Figure I.3)[9,10]

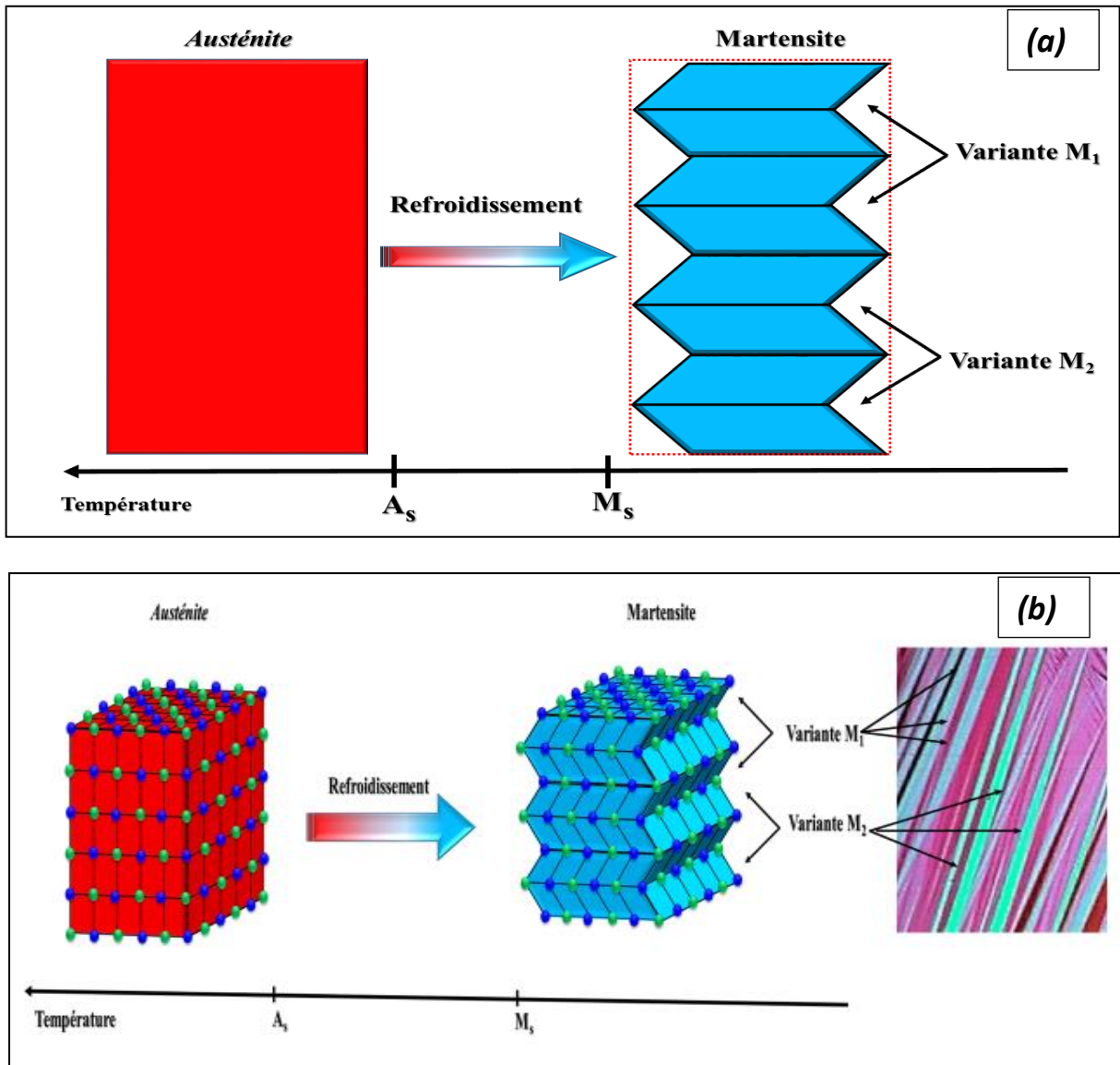


Figure I.3 : Phénomène d'auto-accommodation : schéma simplifié à deux variantes dans un monocristal d'austénite(a) à l'échelle macroscopique,(b) à l'échelle atomique.

I.1.3.2 Aspect cristallographique

Il existe des relations cristallographiques entre le réseau cristallin de la martensite et celui de la phase mère [13.14]. Ces relations résultent de l'aspect phénoménologique de la transformation martensitique qui peut être décrit par trois opérations successives [14] :

- Une déformation homogène du réseau qui assure le passage structurale austénite $\rightarrow$ martensite.
- Un cisaillement à réseau invariant qui s'opère par glissement ou par maclage et qui est tel que la transformation garde un plan non distordu.

- Une petite rotation de corps rigide pour amener le plan non distordu parallèle à sa position initiale.

A l'échelle macroscopique, le changement de forme globale est un cisaillement homogène (Figure I.4) qui s'opère parallèlement au plan d'habitat dont la trace sur la surface du matériau est facile à observer au microscope optique. Les plans d'habitat sont des plans de multiplicité élevée, cette multiplicité permet aux plaquettes de se développer selon un nombre important d'orientation différentes au sein d'un même grain austénitique. Ceci est gouverné par l'effet d'accommodation [15].

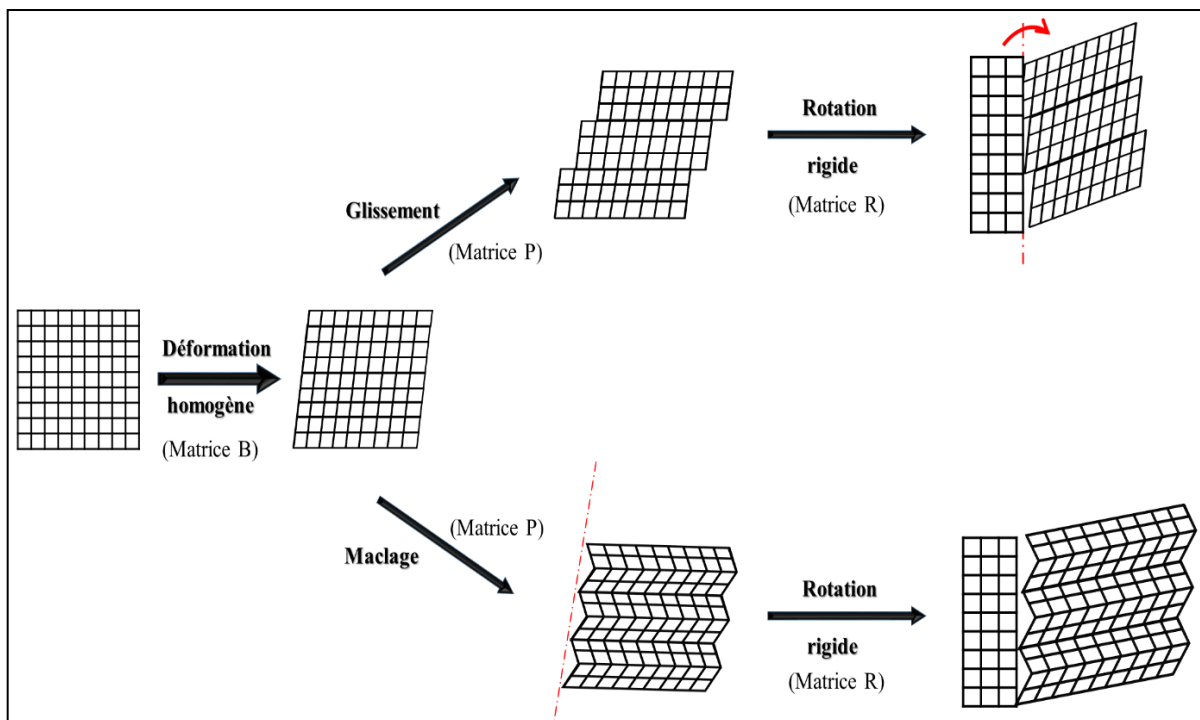


Figure I.4 : Représentation schématique de la transformation martensitique.

I.1.4 Caractéristiques thermiques

I.1.4.1 Températures de transformation

Lors de la transformation martensitique, de nombreuses propriétés physiques sont modifiées. Ces modifications permettent de déterminer les points de transformation. On utilise principalement la résistivité électrique [16], la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [17], mais également le pouvoir thermoélectrique (PTE) [18], les RX [15],

l'émission acoustique (EA) [19], le frottement intérieur [20] et la mesure du module de Young [21].

La transformation martensitique est caractérisée par quatre températures :

M_s : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (martensite Start)

M_f : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (martensite finish)

A_s : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (austénite Start)

A_f : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (austénite finish).

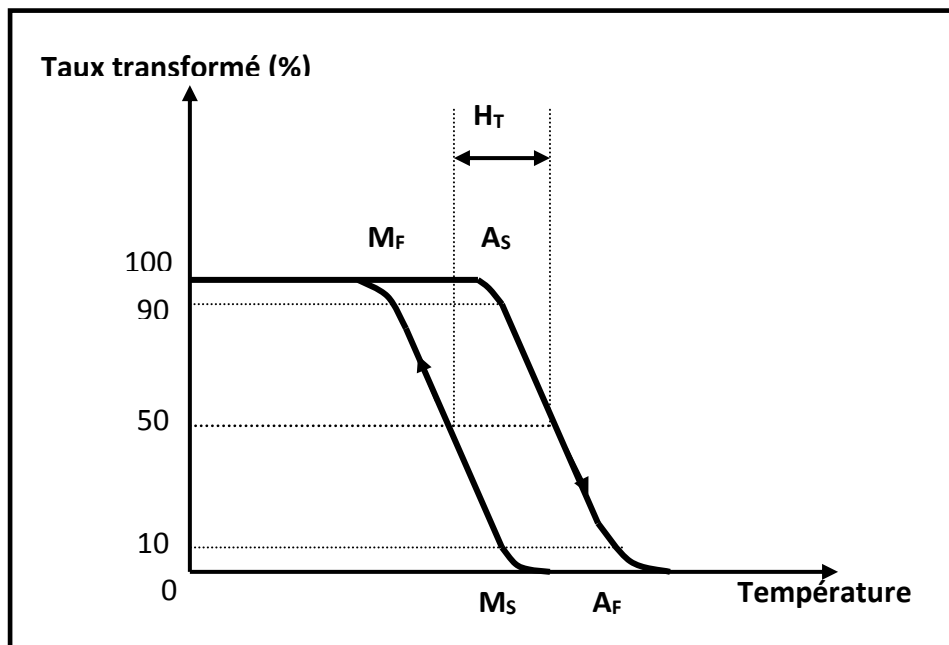


Figure I.5 : Températures et hystérésis de la transformation martensitique.

La transformation débute au refroidissement à la température M_s . Cette transformation est complète à la température M_f . Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases (caractéristique d'une transformation du 1er ordre). Si le refroidissement est interrompu, il n'évolue plus dans la plupart des cas. On montre ainsi qu'elle est théoriquement indépendante du temps.

Au retour, à température croissante, la transformation inverse débute à la température A_s , et se termine à A_f qui est plus élevée que M_s . Si l'on trace la fraction volumique de matériau transformé en fonction de la température, on observe une hystérésis. Ceci est dû à la

présence d'une énergie irréversible, correspondant à une dissipation d'énergie mécanique transformée en chaleur (Figure I.5).

Ces températures de transformation sont très sensibles à la composition chimique de l'alliage ainsi qu'à son histoire thermomécanique.

I.1.5 Aspect cinétique

La transformation martensitique est la résultante de deux processus fondamentaux :

I.1.5.1 Germination

Plusieurs théories tentent d'expliquer cette étape complexe de formation de la martensite. Certains auteurs supposent la présence dans l'austénite d'embryons de martensite à partir de boucles de dislocations. Leur croissance se ferait alors par l'apparition de nouvelles boucles [22, 23]. D'après certains auteurs, des fautes d'empilement comprises entre deux dislocations dissociées pourraient aussi jouer le rôle d'embryons de martensite[24, 25]. Les germes de martensite pourraient aussi être préexistants et grandir dans le voisinage d'une dislocation qui relaxerait le champ de contrainte élastique les entourant [26, 27]. Enfin, la martensite pourrait provenir de zones mécaniquement instables et activées par des défauts de cisaillement, tels que des dislocations [28, 27].

I.1.5.2 Croissance

Les plaquettes de martensite déjà formées croissent presque instantanément avec une vitesse limitée par la propagation des ondes élastiques dans le matériau .Cette croissance s'établit par le mouvement des interfaces austénite-martensite et indépendamment de la température (aucun phénomène d'activation thermique n'est nécessaire) [10].

I.1.6 Les différents types de transformation martensitique

L'étude des positions relatives des points de transformation M_S , M_F , A_S , A_F et de mécanismes de croissance conduit à distinguer deux types de transformation martensitique [11, 12]. Les transformations par Burst (avalanche) et les transformations thermoélastiques. Dans le cas de transformations par Burst, qui se déroulent par avalanche, elles ne sont généralement pas réversibles et ne peuvent donner lieu à des applications.

I.1.7 La transformation thermo élastique

Ce type de transformation est caractérisé par [29] :

- Des déformations élastiques, à chaque température comprise entre M_S et M_F .

- Un équilibre entre l'effet thermique et l'effet élastique .faible hystérésis (de 5k à 20k) due à sa faible énergie motrice, à l'opposé de la transformation par burst [29].
- La transformation continue par croissance des plaquettes déjà formées.
- Au chauffage, la transformation inverse s'effectue par un mouvement de retour des interfaces et la phase mère est totalement restaurée.
- Si la température est maintenue constante, les interfaces sont stoppées et la croissance des plaquettes s'arrête.
- La transformation est réversible.

On distingue deux types de transformations thermoélastiques (Figure I.6 et I.7).

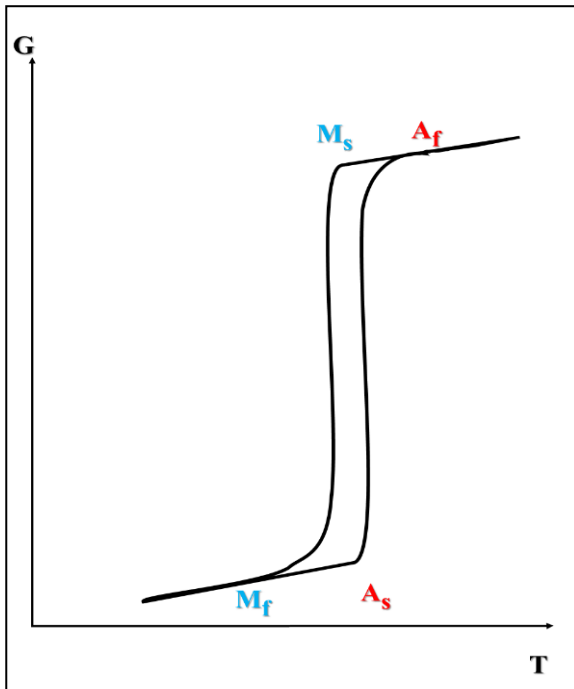


Figure I.6 :Transformation thermoélastique de type I. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < M_s < A_s < A_f$

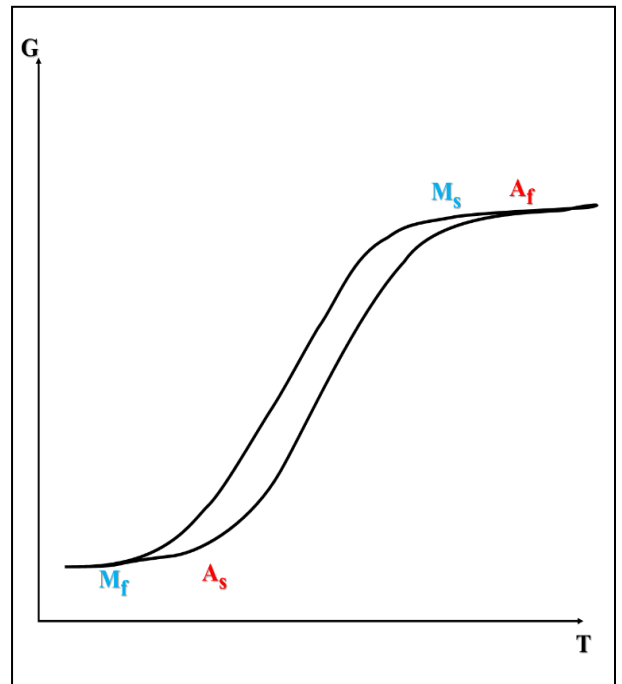


Figure I.7 :Transformation thermoélastique de type II. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < A_s < M_s < A_f$

I.1.8 Aspect thermodynamique

Si nous partons du fait que la transformation martensitique n'entraîne pas un changement de composition, elle peut être considérée, du point de vu de l'équilibre thermodynamique, comme un système à un composant. La phase en équilibre est celle dont l'énergie libre est la plus basse. La figure I.8 montre schématiquement la variation de

l'énergie libre chimique des phases austénitique (G_A) et martensitique (G_M) [30]. La température d'équilibre entre les deux phases, pour laquelle le terme d'énergie chimique $\Delta G^C (A \leftrightarrow M) = G_M - G_A = 0$, est notée T_0 .

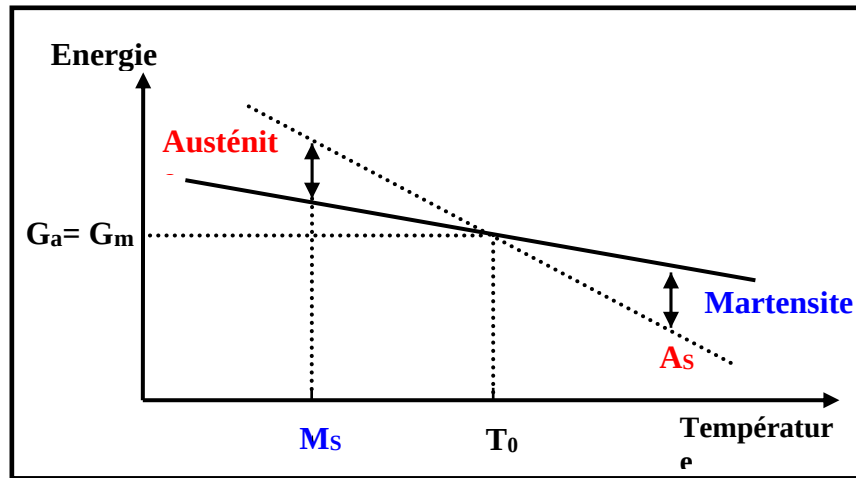


Figure I.8: Variation de l'énergie libre austénitique et martensitique en fonction de la température

Pour $T < T_0$, on a $\Delta G (A \rightarrow M) < 0$ et la transformation peut s'effectuer. En fait, cette transformation va se produire à une température $M_s < T_0$, car il lui faut vaincre la barrière énergétique due :

- Au processus de germination de la martensite (énergie chimique)
- A la création d'interfaces martensite / austénite
- À la déformation élastique et plastique créée, par la martensite dans la phase mère.

Dans le cas des transformations par burst $\Delta G (A \rightarrow M)$ et $\Delta G (M \rightarrow A)$ sont importants, entre autre du fait du fort changement de volume entre les deux phases, ce qui implique une forte hystérésis. En général, on considère que [30] :

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$$

Par contre, pour les transformations thermo élastiques de type II, la première (respectivement dernière) plaquette de martensite apparue lors de la transformation directe est la dernière (respectivement première) à disparaître durant la transformation inverse. On définit alors deux températures d'équilibre [31.30] :

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_f) \text{ pour le premier volume de martensite}$$

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_f + A_s) \text{ pour le dernier volume de martensite}$$

Ces transformations thermoplastiques mettent en jeu de faibles variations des énergies motrices et chimiques.

I.1.9 Aspect mécanique

Jusqu'à maintenant, nous avons décrit que la transformation martensitique induite thermiquement, c'est-à-dire par simple changement de température.

Cependant, la martensite peut également être induite par l'application d'une contrainte. Au-dessus de M_s , la martensite apparaît à partir d'une certaine contrainte critique (figure I.9) qui croît avec la température de manière linéaire selon la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow m} \rho}{T_0 \epsilon}$$

Où : T_0 : Température d'équilibre de transformation.

$\Delta H_{a \rightarrow m}$: Enthalpie de transformation directe.

ρ : Masse volumique.

ϵ : Déformation macroscopique associée à la transformation directe.

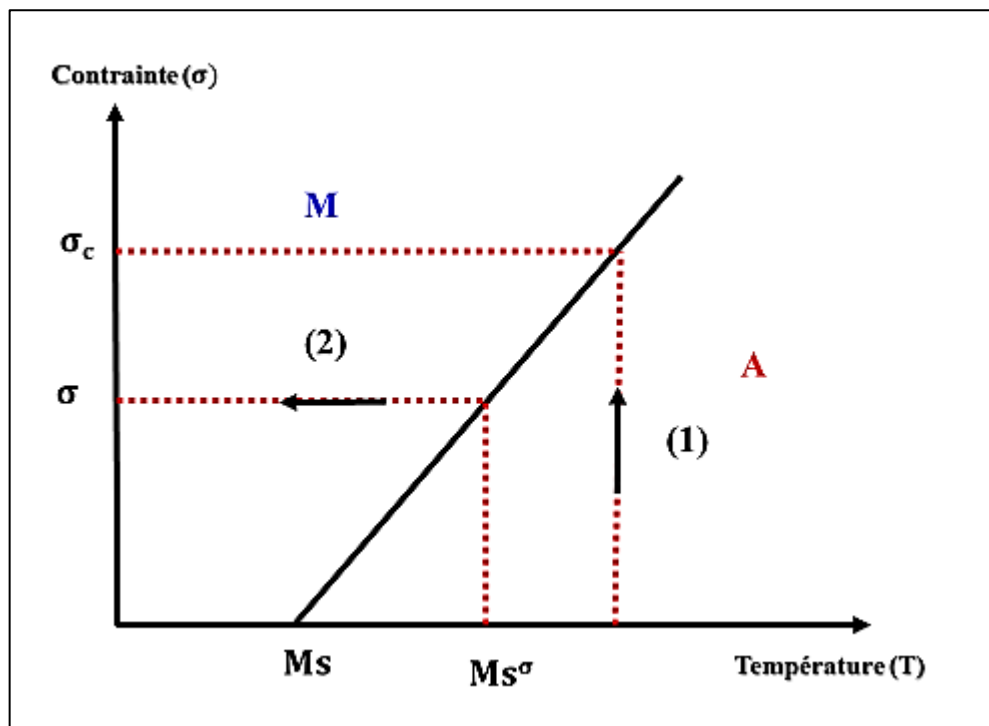


Figure I.9 : Schématisation de la loi de Clausius Clapeyron.

(1) à température constante et contrainte croissante.

(2) à contrainte constante et température croissante.

I.2 Propriétés thermomécaniques des AMF :

I.2.1 Introduction

Selon la norme française AFNOR NF A 51-080 (1991), [33], la définition d'un alliage à mémoire de forme est la suivante : **un alliage métallique possède une mémoire de forme, si après déformation permanente (typiquement de quelques centièmes) à basse température, il retrouve sa forme initiale par simple chauffage **. Cette définition est illustrée par la figure I.10.

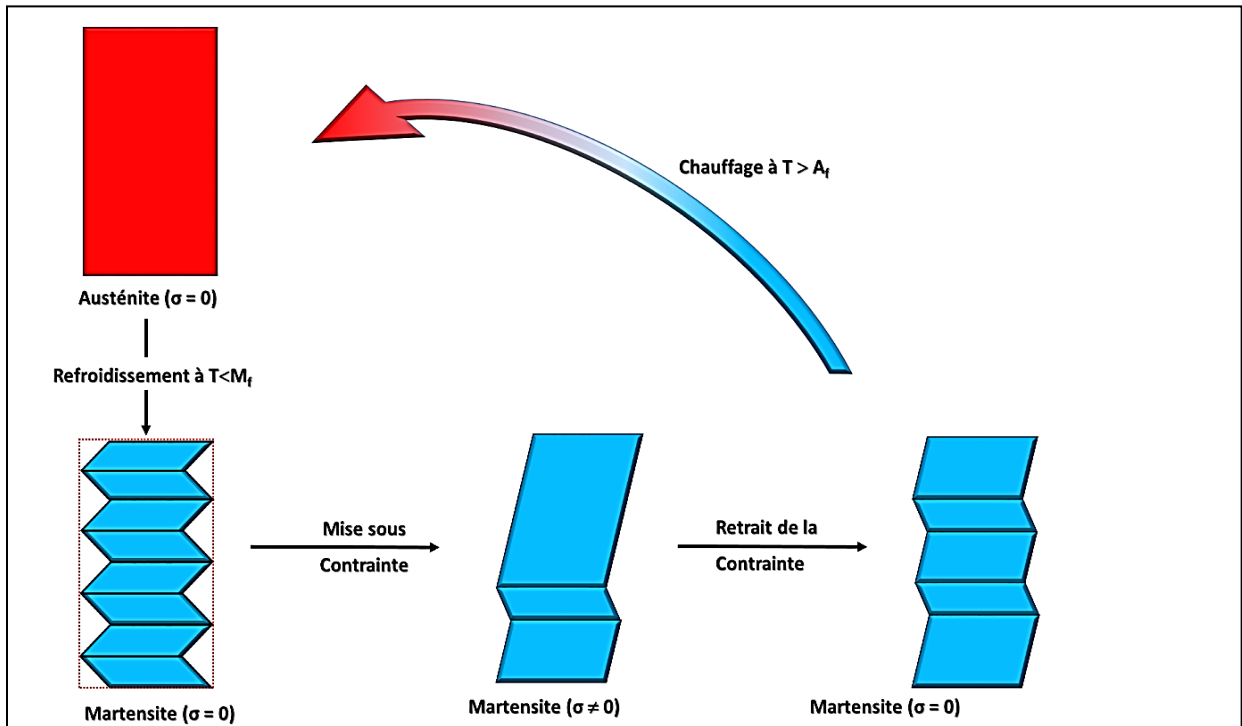


Figure I.10 : Illustration et définition d'un alliage à mémoire de forme

Lorsqu'on applique une contrainte à un alliage à mémoire de forme, sa réponse diffère selon qu'il est initialement à l'état austénitique ou martensitique [34, 35]. Le comportement vis à vis de cette contrainte ainsi que le caractère thermoélastique de la transformation martensitique confèrent aux alliages à mémoire de forme des propriétés thermomécaniques surprenantes [36]: effet mémoire de forme [37], effet caoutchoutique [38], effet superélastique [39]

I.2.2 Effet mémoire de forme

I.2.2.1 Effet mémoire de forme simple sens

Il est décrit par Muller [40] en 1988, et autres auteurs [41] comme étant: «le recouvrement de forme d'un objet au chauffage après déformation en phase martensitique "phase basse température" ».

Cet effet s'effectue en quatre étapes (figures I.11 et I.12) :

- On refroidit l'échantillon à une température T_1 inférieure à M_f , la transformation martensitique est réalisée par auto-accommodation des variantes, sans changement de forme par rapport à la phase haute température.
- L'échantillon est déformé à basse température ($T < M_f$). L'effet d'une contrainte sur l'échantillon martensitique donne lieu à un processus de réorientation des variantes de martensite. Dans ce mécanisme, la déformation observée est le résultat du déplacement des interfaces martensite/martensite. La croissance de certaines variantes favorables à la déformation dans le sens de la contrainte s'effectue au détriment d'autres variantes.
- Le retrait de la contrainte laisse une déformation permanente.
- Quand on chauffe l'échantillon à une température $T > A_f$, il retrouve sa forme haute température.

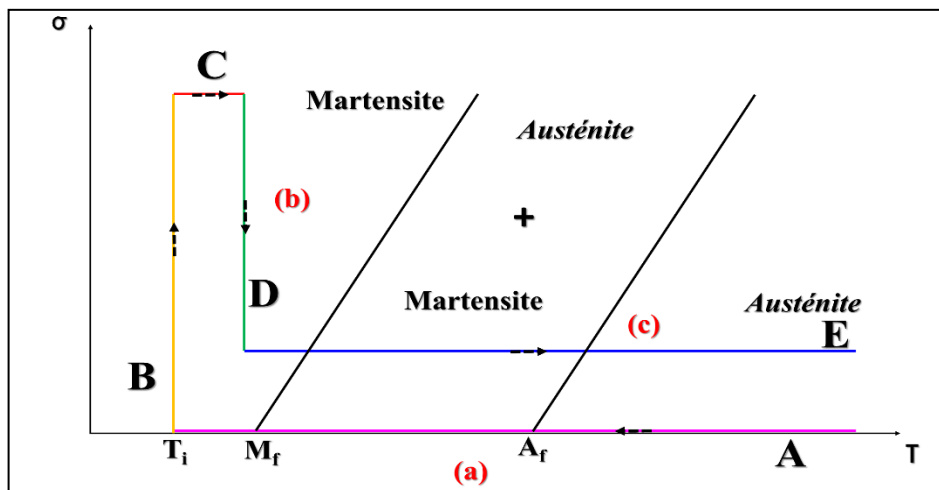


Figure I.11: *Chargement thermomécanique séquentiel permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens [40]*

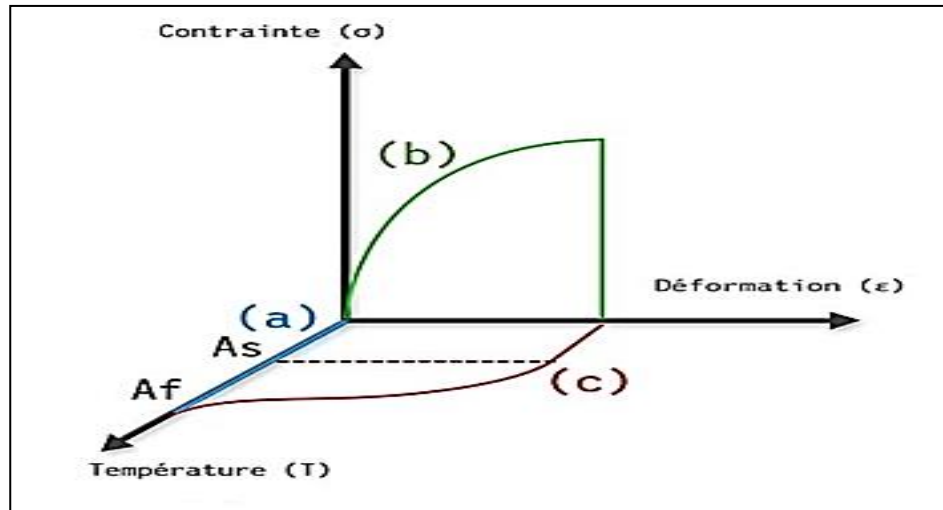


Figure I.12 : Effet mémoire de forme simple sens [42]

I.2.2.2 Effet mémoire de forme double sens

L'effet mémoire double sens correspond à l'aptitude du matériau de posséder deux formes stables, une forme haute température (dans l'état austénitique) et une forme basse température (dans l'état martensitique). Le passage de l'état haute température à l'état basse température (et inversement) entraîne un changement de forme qui est réversible [43, 44] :

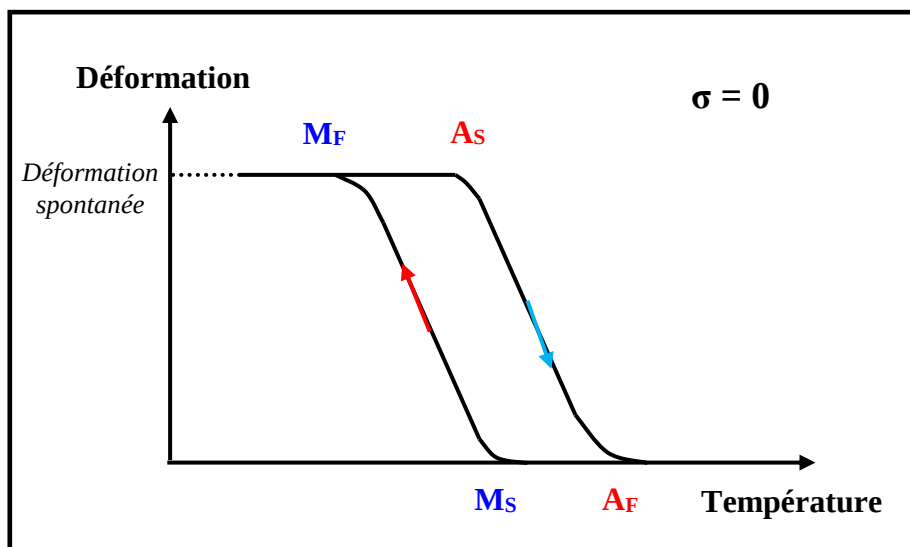


Figure I.13 : Effet mémoire double sens.

Le changement de forme spontané est ainsi observé soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement en l'absence de sollicitation mécanique extérieure. Cet effet peut être

obtenu à la suite d'un traitement thermomécanique particulier appelé « éducation ». Le passage d'une forme à l'autre est obtenu par un simple changement de température [16].

Le traitement d'éducation introduit une source d'anisotropie dans la structure austénite, tels que, des défauts cristallins avec une orientation préférentielle ou de précipités cohérents associés à des champs de contraintes internes qui ont des actions sur la nucléation et/ou la croissance de variantes particulières de martensite. Des variantes martensitiques stabilisées et orientées peuvent aussi persister dans les phases austénitiques après l'éducation, lors de refroidissement ces débris (variante martensitique) seraient les premiers à croître en formant des variantes préférentielles [1, 45,14].

Remarque :

Il existe de nombreuses méthodes d'éducation :

- Cyclage mécanique en effet mémoire de forme simple sens.
- Cyclage mécanique par effet superplastique.
- Cyclage thermique sous contrainte constante.
- Vieillissement sous contrainte dans l'état austénitique, afin de stabiliser la phase mère, ou en phase martensitique pour produire une précipitation.
- Déformation plastique non homogène (torsion, flexion) à l'état austénite ou martensite [1].

I.2.2.3 Effet super-élastique

L'effet super-élastique dans les AMF est très souvent utilisé dans les applications [39,12]. Il se caractérise par la récupération complète de la forme de l'échantillon lorsque la contrainte cesse [46]. Cette propriété a été observée pour la première fois dans un alliage cuivre zinc en 1952 [47]. Elle est de nature mécanique, dépend également de la transformation martensitique, mais contrairement à l'effet mémoire de forme, elle n'est pas de nature thermique.

La super-élasticité est obtenue en appliquant une contrainte croissante à une température donnée supérieure à la température de transformation martensitique [29]

Elle se caractérise par une contrainte seuil σ_s fortement dépendante de la température (évolue linéairement avec la température selon la loi de Clausius Clapeyron) et produit une déformation ϵ^{AM} recouvrable à la décharge, largement supérieure à la déformation élastique usuelle des métaux. Dans un essai de traction uniaxiale on met en évidence trois domaines distincts [47, 48].

- Aux contraintes inférieures à σ_s , l'austénite se déforme élastiquement.
- A partir de la contrainte de seuil σ_s la transformation de phase austénite/ martensite s'effectue sous une contrainte approximativement constante jusqu'à une déformation ε^{AM} qui est la déformation maximale réversible.
- Au-delà d'une contrainte σ_s la martensite se déforme élastiquement.
- A l'arrêt de la contrainte, le matériau retourne en austénite, car la martensite n'est pas stable dans le contexte thermique [39].

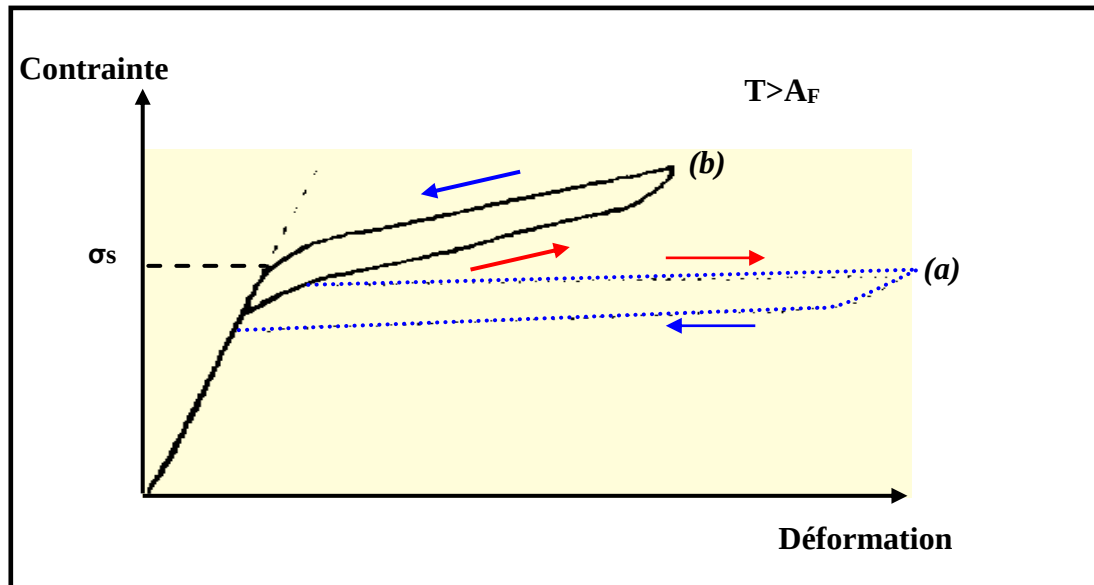


Figure II-14 : Effet superélastique.

a) Monocristal

b) Polycristal

Remarques :

- La température à laquelle se déroule la déformation, a une grande importance : la contrainte exercée sur le matériau, pour le déformer, se déroule toujours en phase austénitique.
- Les propriétés super-élastiques d'un AMF dépendent fortement du traitement thermomécanique préalable. Un durcissement de la matrice, par exemple, permet d'appliquer une contrainte (σ_s) plus élevée sans induire une déformation plastique résiduelle et d'améliorer la résistance à la fatigue.

I.3 Les alliages TiNi et leur propriétés :

I.3.1 Présentation des éléments purs Titane et Nickel :

I.3.1.1 Le Titane :

L'élément Titane (Ti) est le 10ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants.

Il possède à la fois les qualités d'élasticité et de ductilité d'un métal en son cœur et l'inertie chimique d'un oxyde passivant en surface. En d'autres termes, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité sont comparables à celles de la céramique sans toutefois présenter son caractère fragile (voir tableau I.1).

Le Titane peut exister sous 2 formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882°C.

Le Titane peut cristalliser dans le système Hexagonal Compact (hcp) ; c'est le Titane alpha (Ti α) qui constitue la forme la plus stable à température ordinaire.

Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (cc) ; c'est le Titane bêta (Ti β) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion.

I.3.1.2 Le Nickel

Le nickel est un élément métal de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10, et il est un métal blanc argenté, parfois légèrement grisâtre,

Le nickel est classé comme métal de transition, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable. Pour le métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laisse laminier et étirer en fils assez fins (voir tableau I.1).

Il existe sous deux variétés allotropiques, Une structure hexagonale compacte (hcp) c'est le Ni α , cette phase instable et une structure cubique a faces centrées (Ni β) stable jusqu'à la température de fusion $T_F=1450^\circ$.

Cette phase, de paramètre de maille $a_{Ni}=0,352$ nm et de groupe d'espace Fm-3m, est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de température de Curie $T_c=368^\circ\text{C}$

Propriétés	Titane	Nickel
Informations générales		
symbole, numéro	Ti, 22	Ni, 28
Famille d'élément	Métal de transition	Métal de transition
Groupe, Période, bloc	4, 4, d	10, 4, d
Masse volumique	4,51 g·cm ⁻³	8,902 g·cm ⁻³ (25 °C) ¹
Dureté	6	4
Couleur	Blanc argenté	Blanc argenté, reflet gris
Propriétés atomiques		
Masse atomique	47,867 ± 0,001 u ¹	58,6934 ± 0,0002 u ¹
Rayon atomique (calcule)	140 pm (176 pm)	135 pm (149 pm)
Rayon de covalence	160 ± 8 pm ³	124 ± 4 pm ²
Oxyde	Amphotère	faiblement basique
Système cristallin	Hexagonal compact	Cubique à faces centrées
Propriétés physique		
État ordinaire	Solide	solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1 668 °C ¹	1 455 °C ¹
Énergie de fusion	15,45 kJ·mol ⁻¹	17,47 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	421 kJ·mol ⁻¹	370,4 kJ·mol ⁻¹
Vitesse du son	5 990 m·s ⁻¹ à 20 °C	4 970 m·s ⁻¹ à 20 °C
Divers		
Chaleur massique	520 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ [+]	440 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ à 20 °C ³
Conductivité électrique	2,34×10 ⁶ S·m ⁻¹	14,3×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	21,9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	90,7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tableau I.1 : Différentes propriétés des éléments purs (Titane et Nickel).

I.3.2 Généralités sur l'alliage TiNi.

L'alliage Ti-Ni a été élaboré en premier par W.J Buhler et R. Wiely en 1961 [49] et baptisé Nitinol. Ainsi, il a été le premier alliage fabriqué industriellement en 1969 par la société Raychem pour des applications dans le domaine de l'aéronautique militaire. Ses propriétés fonctionnelles intéressantes ont favorisé son utilisation dans de nombreux domaines actifs [50] tels que : la médecine, l'aéronautique, la robotique ...etc. De sorte que l'alliage Ti-Ni est actuellement le plus communément utilisé. Ci-dessous sont énumérées quelques propriétés de ce type d'alliage :

- Des propriétés thermomécaniques liées à l'effet mémoire de forme et l'effet superélastique.
- Une bonne résistance à la corrosion comparée à celle des aciers inoxydables [51]

- Un bon comportement en fatigue ce qui le rend apte au fonctionnement répétitif. [52]
- Une bonne résistance mécanique ($R_m = 800$ à 1000 MPa) [53]
- Une excellente biocompatibilité [54]

Le tableau I.2 présente les différentes propriétés thermomécaniques ainsi que les différentes grandeurs physiques de l'alliage Ti-Ni.

Propriétés	Austénite	Martensite
Propriétés de la transformation martensitique		
Température de transformation M _s (°C)	-200 à 110(60°C pour Ti ₅₀ Ni ₅₀)	
Hystérésis	~30	
Enthalpie de transformation (J/g)	~28	
Effet mémoire simple sens maximum (%)	Monocristal : 8	
Déformation superplastique (%)	Monocristal : 10 / Poly cristal : 4	
Contrainte de révision maximale (MPa)	700	
Propriétés physique		
Température de fusion (°C)	1310	
Densité à 20°C (g/cm ³)	6.55	6.47
Conductibility thermique (W/m.°C)	18	8.6
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ Ωm)	11	6.6
Tenue en corrosion	Excellente	
Propriétés électriques et magnétiques		
Résistivité électrique à 20°C (10 ⁻⁶ Ωm)	1.0	0.8
Perméabilité magnétique	<1.002	
Propriétés mécaniques		
Module de Young (GPa)	~83	~28 à 41
Limite élastique (MPa)	20 – 800	150 – 300
Résistance mécanique maximale R _m (MPa)		800 - 1100
Allongement à la rupture (%)		15- 40
Dureté (Hv)	~300	~200

Tableau I.2 : *Propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'alliage Ti-Ni.*

I.3.3 Diagramme d'équilibre du system Ti-Ni

La connaissance du diagramme d'équilibre du système TiNi est primordiale pour le choix futur des traitements thermiques qui permettent de mettre en œuvre les caractéristiques de mémoire de forme. Cependant, ce diagramme reste largement controversé depuis qu'il été établi.

La présence de la phase TiNi proche de la composition équiatomique à haute température a été d'abord mise en évidence par Laves et Wallbaum [55]. Duwez et Taylor [56] ont été les premiers à rapporter la décomposition de NiTi en Ti_2Ni et $NiTi_3$ à 800°C (figure I.15(a)).

En 1955, Poole et Hume-Rothery [57] ont réalisé un examen complet du diagramme de phase NiTi au-dessus de 900°C. Ils ont montré ainsi que la limite de solubilité pour les alliages riche en Ti est proche de 50% de Ni et elle est pratiquement une droite. Dans le coté riche en Ni, la solubilité décroît graduellement avec la diminution de la température. En outre, ils ont confirmé la conclusion de Duwez et Taylor, c'est-à-dire que la phase TiNi subit une décomposition de type eutectoïde à 800°C.

En 1961, Purdy et Parr [58] ont étudié le diagramme de phases TiNi en utilisant la diffraction des rayons X à haute température et les techniques métallographiques. Le diagramme proposé met en évidence une décroissance rapide de la limite de solubilité dans les alliages riches en Ni et une absence de toute décomposition eutectoïde (figure I.15(b)). Ils ont trouvé que la phase TiNi se transforme en une phase π (de structure hexagonale) et cette transformation est réversible. C'était la première observation de la transformation martensitique dans l'alliage TiNi.

Après la découverte de l'effet de mémoire de forme en 1963, le diagramme des phases TiNi a été réexaminé par Wasilewski et al [59]. Ils ont mis en évidence une nouvelle phase TiNi et ont proposé un nouveau diagramme de phase qui comporte une décomposition péritectoïde à 625°C (figure I.15(c)). Cette décomposition n'a jamais pu être confirmée par des travaux ultérieurs.

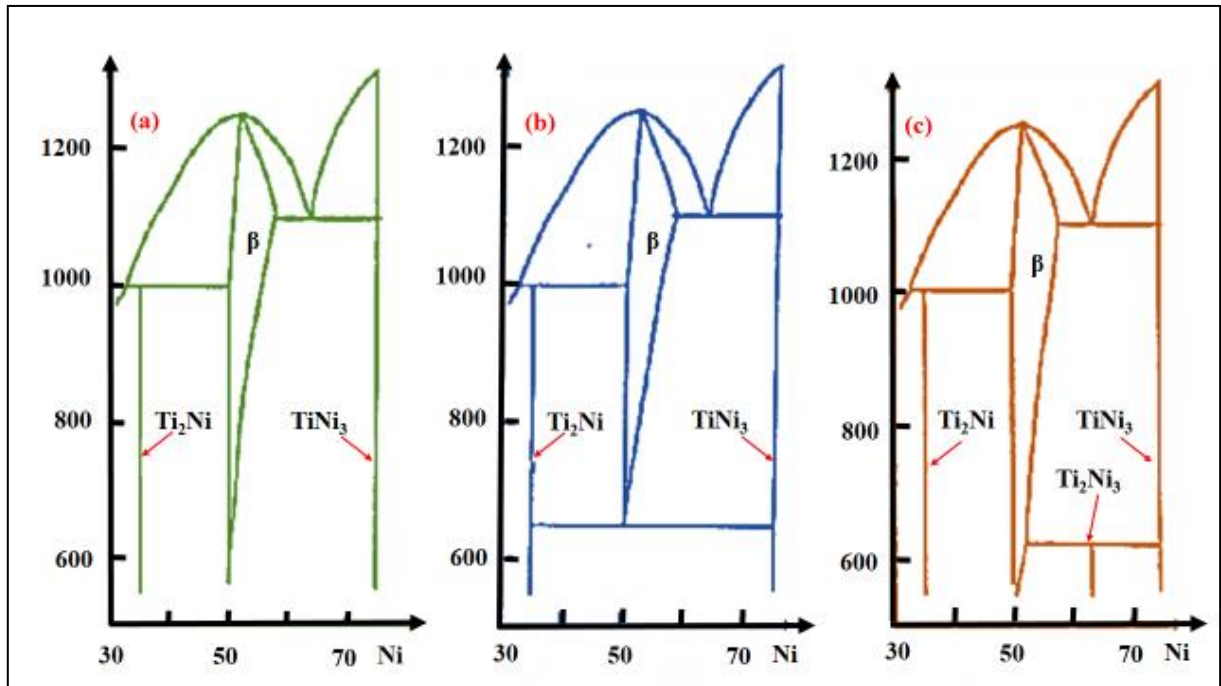


Figure I.15 : Les trois propositions de diagramme d'équilibre du Ti Ni (en % atomique) :

- (a) Duwez et Taylor [55]
- (b) Purdy and Parr [57]
- (c) Wasilewski et al [59]

La figure I.15 présente plusieurs propositions contradictoires de diagramme d'équilibre pour le système binaire NiTi. Cependant, une comparaison de l'ensemble de ces diagrammes permet de tirer des informations communes [60] :

- Pour $T < 650^\circ\text{C}$, le domaine d'existence de la phase β devient très étroit, est compris entre 50 et 50,5%at. en Ni.
- La limite de solubilité de la phase β dans les alliages riche en Ti est presque verticale et correspond à 50%at. de Ti.
- La limite de solubilité de la phase β dans les alliages riche en Ni diminue graduellement en descendant en température et devient négligeable à 500°C .
- les alliages riche en Ni (>50,4% Ni) produit des précipités au cours du traitement de vieillissement tel que le produit final est constitué du NiTi_3 et de matrice NiTi.

L'intervalle d'existence de la phase $\beta_{50/50}$ stable est très restreint, de ce fait, un faible écartement de la composition chimique modifie la température de la transformation M_s (figure I.16). Cette figure montre une faible évolution de M_s ($M_s = 60$ à 70°C) lorsque la concentration en nickel est inférieure à 50%. Tandis que pour les alliages riches en nickel la

température M_s évolue plus rapidement et elle dépend ainsi fortement de la composition [60].

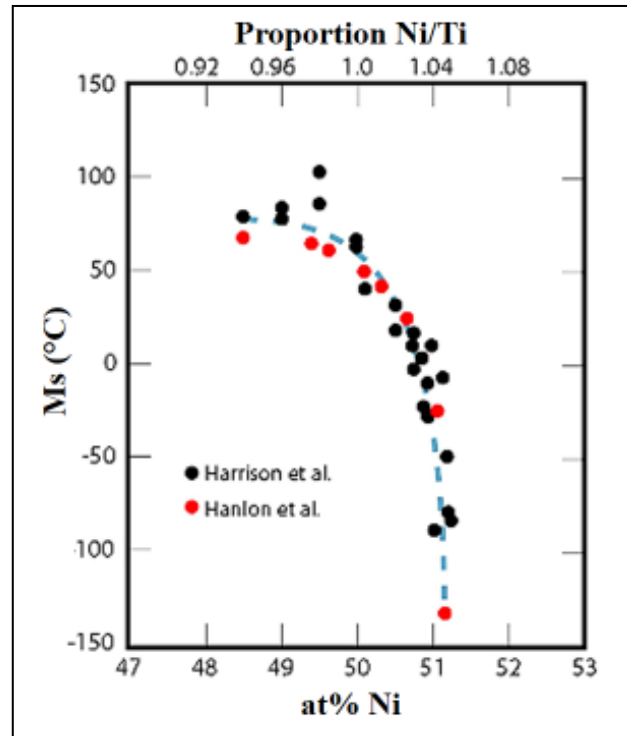


Figure I.16 : Evolution de la température de transformation M_s de l'alliage NiTi en fonction de la composition atomique en Ni [61]

I.3.4 Cristallographie de l'alliage TiNi :

La plupart des alliages à mémoire de forme présentent une phase haute température ordonnée (austénite) qui est en général de type cubique à faces centrées ou cubique centrée.

Cette phase de haute symétrie se transforme lors de refroidissement en une phase de symétrie moins élevée, nommée "Martensite". L'ordre atomique est important pour la réversibilité de transformation thermoélastique, sans être une condition nécessaire à son apparition il s'agit d'une condition suffisante.

I.3.4.1 Phase austénite

Les alliages à base de Ti-Ni, présentant l'effet mémoire de forme ont une structure cristallographique à haute température de type cubique B2 (type de CsCl). Cette phase, appelée phase mère ou austénite, est une phase ordonnée qui n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique [60].

I.3.4.2 Phase martensite

Depuis la découverte des propriétés intéressantes de Ti-Ni, plusieurs chercheurs (Hehemann, 1971[62], Michal, 1981[63]) ont tenté de déterminer la structure de la phase martensitique. Les paramètres de réseau et les positions des atomes proposés par ces

chercheurs sont tous relativement proches (Tableau II.3). Seul Bührer et ses collaborateurs [64] ont obtenu, en 1983, des résultats complets en diffraction neutronique proposant un groupe d'espace P21/m. Ces résultats ont été confirmés, en 1985, par Otsuka et collaborateurs [65] par des mesures en rayons X. Cette structure monoclinique est appelée B'19.

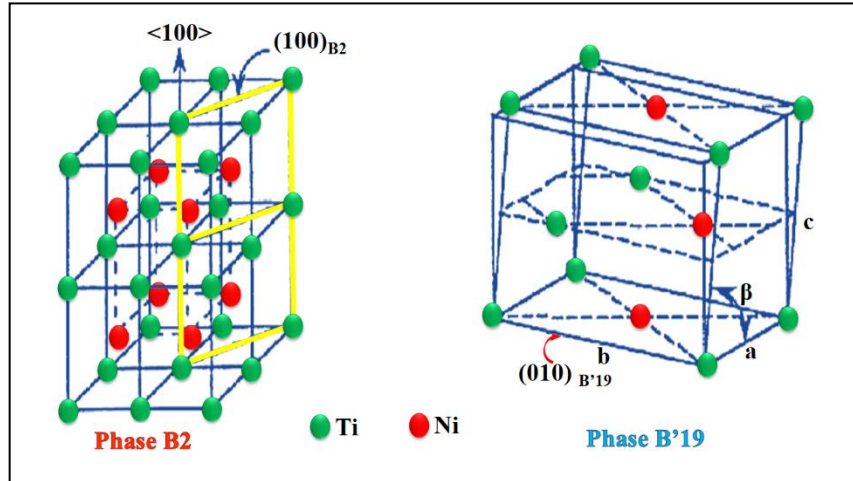


Figure I.17 : Présentation des structures martensite (B'19) et austénite (B2) du système NiTi.

	HS	MS	OSS	BGK MS
Systèmes	Monoclinique			
Groupe d'espace	P1121/m	P1121/m	P12/C1	P21/m
a(Å)	2.883	2.885	2.889	2.884
b(Å)	4.623	4.622	4.120	4.110
c(Å)	4.117	4.120	4.622	4.665
B (°)	/	/	96.8	98.10
γ (°)	96.8	96.8	/	
2(e)	(x,y, 1/4)	(x,y, 1/4)	(0,y, 1/4)	(x,1/4,z)
	(-x, -y, 3/4)	(-x, -y, 3/4)	(0, -y, 3/4)	(-x, 3/4,-z)
	Ti : x=0.5 y=0.3125	Ti : x=0.5 y=0.3125	Ti : y=0.667	Ti : x=0.561 z=0.267
	Ni : x=0.0 y=0.8125	Ni : x=0.0 y=0.8125	/	Ni : x=-0.034 y=0.830
2(f)	/	/	(1/2,y, 1/2)	/
			(1/2, -y, 3/4)	
			Ni : y=0.167	

Tableau I.3 : Détermination de la structure de martensite dans TiNi, selon HS (Hehemann, 1971), MS (Michal, 1981), OSS (Otsuka, 1971) et BGK MS (Bührer, 1983) [62-65].

I.3.4.3 Phase R

La structure de la phase pré-martensitique R a été largement controversée après la première découverte de cette phase par Dautovich et Purdy en 1965 [66]. La structure de cette phase correspond à une distorsion rhomboédrique de la maille cubique.

Cette distorsion apparait comme un allongement de la maille cubique dans la direction d'une des diagonales de cube avec une contraction dans les directions perpendiculaires tel que le changement de volume soit nul (figure I.18).

Les paramètres de cette structure rhomboédrique sont :

$$a=0.602 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \alpha=90.7^\circ$$

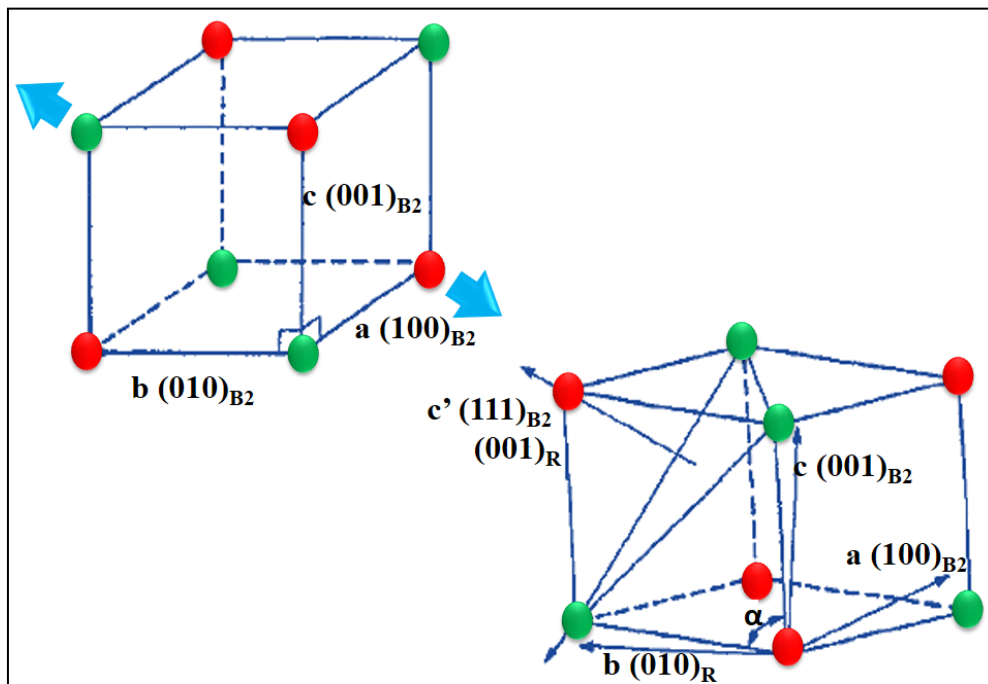


Figure I.18 : Le changement structural de l'austénite en phase R.

La structure rhomboédrique de la phase R peut être également indexée avec les paramètres d'une structure hexagonale (fig. I.19) [60].

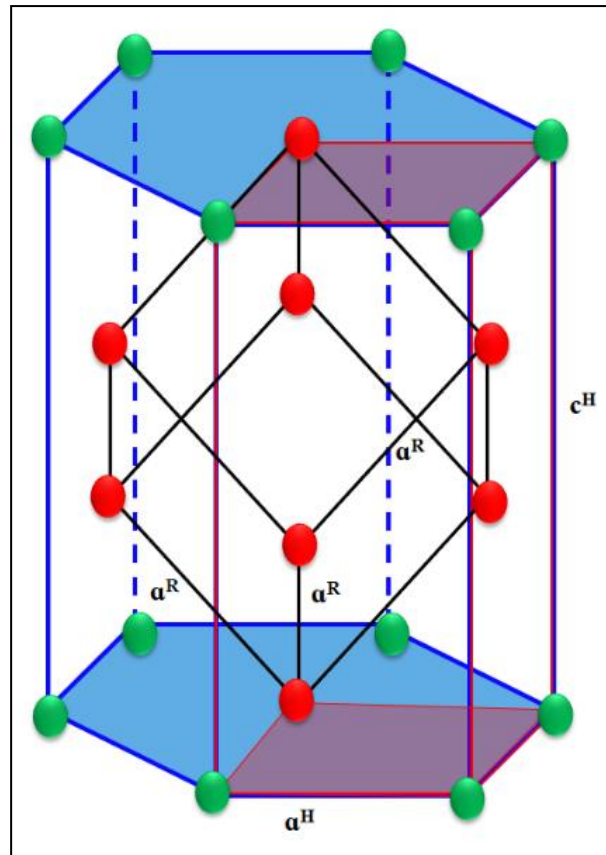


Figure I.19 : La structure rhomboédrique de la phase R du TiNi

I.3.5. Méthodes d'élaborations de l'alliage TiNi

Lors de la fabrication de l'alliage NiTi, la composition du matériau doit être contrôlée avec précision. Une variation de 1% atomique d'un composant dans ces alliages peut entraîner un changement de la température de transformation variant entre 60 et 100K [60].

I.3.5.1 Elaborations par fusion

Les procédés de fusion à l'arc et par induction sont les plus utilisés pour produire les alliages NiTi commercialisés, car ces deux procédés permettent de contrôler soigneusement les compositions chimiques. La fusion à l'arc nécessite plusieurs refusions pour assurer l'homogénéité de la production finale alors que la fusion par induction sous vide présente un problème de contamination par le creuset [67]. Pendant le processus de fabrication de Ti-Ni, il est impossible d'éviter l'incorporation des impuretés telles que le carbone et l'oxygène [67].

Ces deux éléments surviennent par les échanges entre le creuset et l'alliage en fusion et forment respectivement des précipités de type carbures ou oxydes et ces deux éléments diminuent la température M_s [68].

I.3.5.2 Elaboration par SHS

En utilisant sa chaleur de réaction, l'alliage NiTi peut être élaboré à partir d'un mélange des poudres par SHS (self propagating High-Temperature Synthesis). La génération de pores est une des caractéristiques essentielles de la technique SHS [69].

Ceci peut être pris comme un avantage pour préparer les alliages NiTi poreux. De tels produits sont surtout utilisés dans le domaine biomédical. Cette technique permet en particulier une économie de temps et d'énergie [60]

I.3.5.3 Elaboration par frittage

Une méthode de fabrication plus récente pour le NiTi est basée sur la métallurgie des poudres qui consiste à comprimer et fritter le mélange de poudres Ti et de Ni.

Le principal avantage de cette technique réside dans le bon contrôle de la composition, mais des pores peuvent persister dans le matériau [70].

Références :

- [1] Gibeau, E. : Thèse Doctorat de l'université de Franche-Comté, (2009).
- [2] Guenin, G.: Alliage a mémoire de forme .Technique de l'ingénieur, Vol. M530, (1986).
- [3] Patoor, M., Berveillier, E.: Traité des Nouvelles Technologies, série matériau, Paris, Hermès, p.286 (1994).
- [4] Belkahla, S. : These de doctorat : Inst.Nat.Sc.Appl. (Lyon), 132p (1990).
- [5] Ni, J., Abdel Wahab, M.: Computers & Structures Volume 186, , Pages 35-49 (2017).
- [6] Peng,Y., Li, W., Wang, F., Still, T., Yodh, A.G., Han,Y.:NatCommun.; 8: 14978 (2017).
- [7] Lai,Y., Hu,Y.: journal of Soft Matter,13: 852-861 (2017).
- [8] Gu, H.,Bumke, L., Chluba, C.,Quandt, E., James R.D.: Materials Today Volume 21, Issue 3, 265-277 (2018).
- [9] Torrents, G., Illa, X., Vives, E., Planes, A.: Phys. Rev. E 95, 013001 (2017).
- [10] Niemann, R., Backen, A., Kauffmann-Weiss, S., Behler, C., Rößler, U.K., H.Seiner Heczko, O., Nielscha, K., Schultz, L., Fähler S.: Acta Materialia Volume 132, Pages 327-334 (2017).
- [11] Guenin, G., Robin, M., Gobin, P.F. : Rapport de mise au point .Paris : direction des recherches et techniques, 33p, (1983).
- [12] Amireche,R. :Thèse de doctorat en physique, département de physique Université Badji Mokhtar Annaba (2012).
- [13] Belkahla, S., Flores Zuñiga, M., Guenin, G.: Material science and Engineering A, Vol. A 169, pp.119-124 (1993).
- [14] Zeng, X.M., Zehui Du, Tamura, N., Liu, Q., Schuh, C.A., Gana, C.L., Acta Materialia Volume 134, Pages 257-266, (2017).
- [15] Zhou, L., Schneider, M.M., Giri, A., Cho, K., Sohn, Y. : Acta Materialia Volume 134, Pages 93-103, (2017).
- [16] Bertolino, G., Yawny, A., Pelegrina, J.L.: Materials & Design Volume 117, Pages 316-325 (2017).
- [17] Wang, T. X., Huang W. M.: journal of Shape Memory and Superelasticitypp 1-8 (2017).

- [18] Nishimura, K., Namiki, T., Ikeno, T., Yamamoto, Y., Hutchison, W.D.: Acta Metallurgica Slovaca Vol 23, No 3 (2017).
- [19] Xingr, H., Zhu, C., Tamari, Y., Qi, G., Miyazaki, S.: Advances in Acoustic Emission Technology pp 155-162 (2017).
- [20] Wu, S.K., Chan, W.J., Chang, S.H.: Metals, 7(10), 397 (2017).
- [21] Dilibal, S., Sahin, H., Dursun, E., Engeberg, E.D.: Electrical Engineering, Volume 99, Issue 3, pp 923–930 (2017).
- [22] Cohen, M.: Nucleation of solid-state transformation. Trans. AIME, pp.171-183 (1958).
- [23] Roberto, J., Guimarães, C., Rios, P.R.: Mat. Res. vol.20 no.1 (2017).
- [24] Gonzalez, C.H.: Thèse de grade de docteur l'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2002).
- [25] Malamud, F., Guerrero, L.M., Roca, P.L., Sade, M., Baruj, A.: Materials & Design Volume 139, Pages 314-323, (2018).
- [26] Olson, G.B., Cohen, M.: Metallurgical Transaction A, Vol. 22, n°7, pp.1897-1923, (1976).
- [27] Kim, J.K., Cooman, B.C.D.: Scripta Materialia Volume 128, Pages 78-82 (2017).
- [28] Easterling, K.E., Tholen, R.: Acta Met, Vol.24, n°2, pp.333-341, (1976).
- [29] Poklonov, V., Chumlyakov, Y., Kireeva, Irina., Lyamkin, Se.: AIP Conference Proceedings 1909, 020174 (2017).
- [30] Resnina, N., Belyaev, S., Shelyakov, A., Ubyivovk, E.: Phase Transitions At: 02:13 (2016).
- [31] Tong, H.G., Wayman, C.M.: Acta Met, Vol. 22 n°7, pp887-896, (1974).
- [32] GUENIN, G.: Key Engineering Materials, Vol. 101-102, p. 339 à 392, (1995).
- [33] Afnor, N.: Vocabulaires et Mesures". Paris, A 51-080, (1991).
- [34] Torrents, G., Illa, X., Vives, E., Planes, A.: Phys. Rev. E 95, 013001 (2017).
- [35] Niemann, R., Backen, A., Kauffmann-Weiss, S., Behler, C., Rößler, U.K., Seiner, H., Heczko, O., Nielscha, K., Schultz, L., Fähler, S.: Acta Materialia Volume 132, Pages 327-334 (2017).
- [36] Sanusi, K.O., Fuhnwi, G.F., Ayodelelaeng, O.L.: Transactions on Engineering Sciences: pp. 254-269 (2017).
- [37] Wang, G., Jiang, M., Zhang, Q., Wang, R., Zhou, G.: Polymer Degradation and Stability Volume 144, Pages 121-127 (2017).

- [38] Dragoni, E., Mammano, G.S.: Mechanics Based Design of Structures and Machines An International Journal, 1539-7742 (2017).
- [39] Soltanieha, G., Kabira, M.Z., Shariyat, M. : Composite Structures Volume 179, Pages 355-36, (2017).
- [40] Muller, J. : Mater et Tech, P 7-16, (1988).
- [41] Wang, J., Quach, A., E.Brasch, M., E.Turnerc, C., H.Henderson, James.: Biomaterials Volume 140, Pages 150-161, (2017).
- [42] Patoor, E., Berveiller, M. : Technologie des alliages à mémoire de forme, Edition Hermès, Pris, (1994).
- [43] Gonzalez, C. H. : Thèse Doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [44] Pandini, S., Agnelli, Silvia., Merlettini, A., Gualandi, C., Focarete, M.L., Paderni, K., Messori, M., Toselli, M.: Advances in Science and Technology, Vol. 97, pp. 100-105, (2017).
- [45] Janot, C., Ilschner, B. : Traité des Matériaux, Edition, presses polytechniques et universitaire romane des Ch1015 Lausanne, (2001).
- [46] Chung, C.Y., Lam, C.W.H.: Material Science and Engineering A, Vol. 273. Pp 622-624. (1999).
- [47] Jordan, L., Filleul, M.P., Portier, R.: Rev OrthopDentoFaciale. Vol 31, p 199-211. (1997).
- [48] Eberhardt, A., Patoor, E.: Matériaux industriels, matériaux métalliques, Ed Dunod, Paris, (2000).
- [49] W. Buhler, R. Wiley "Nickel-base alloys." USA, Patent n°3 174 851, (1961).
- [50] Li, Y.Y., Yao, X.Y., Cao, S.S., Ma, X., Ke, C.B., Zhang, X.P.: Materials & Design 0264-1275 (2017).
- [51] Tuissi, A., Rondelli, G., Bassani, P.: Shap. Mem. Superelasticity 1:50–57 (2015).
- [52] Zheng, L., He, Y., Moumni, Z.: International Journal of Plasticity 0749-6419 (2016).
- [53] Witkowska, J., Kaminski, J., łocinski, TP., Tarnowski, M.ł., Wierzchon, T.: Vacuum 92-96 (2017).
- [54] Ng, C., Rao, N., Law, W.C., Xu, G., Cheung, T.L., Cheng, F.T., Wang, X., Man, H.C.: Surface & Coatings Technology 59–66 (2017).
- [55] Laves, F., Wallbaum H.J.: naturwissenschaften, Vol. 27, p. 674, (1939).
- [56] Dewerz, P.: J. Taylor Trans AIME, Vol. 188, p. 1173, (1950).
- [57] Pool, D. M., Rothery, H.: J. Inst. Met, Vol. 83, p. 473, (1954_55).

- [58] Purdy, G. R., Parr J. G.: Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 221, p. 636, (1961).
- [59] Wasilewski, R. J., Butler, S.R., Hanlon, J. E., Worden D.,Metall Trans, Vol. 2., p. 229(1971).
- [60] Amireche, R. :These de magister , département de physique Annaba(2004).
- [61] Farvizi, M.: Arch. Metall. Mater. 62, 2B, 1075-1079(2017).
- [62] Hehemann, R. F.,Sandrock,G. D.:Scripta Met, vol. 5, pp. 801-806, (1971).
- [63] Michal, G. M., Sinclair, R.:Actacryst B, Vol. 37, pp. 1803-1807, (1981).
- [64] Buhner, W.,Gotthardt, R.,Kulik, A., Mercier, O., Staub,F.: J Phys F: Met.Phys, Vol.13, pp. 77-81, (1983).
- [65] Otsuka, K.,Wayman,C.M.: Shape Memory Materials. University Press, Combridge U.K, p.49, (1998).
- [66] Dautovich, D.P., Purdy, G.R.: Canadian metallurgical quarterly, Vol. 4, No.2, (1965).
- [67] Hsieh,S.F., Ou, S.F., Chou,C.K.: Applied Surface Science S0169-4332, (2016).
- [68] Bolender, Y.: These de doctorat Ecole Doctorale : EMMA Nancy Université (2008).
- [69] Kilic, M.,Kirik, I.,OkumusKovove,M.:Mater 55: 97–106 (2017).
- [70] Anikeev, S.G.,Khodorenko, V.N.,Kokorev, O.V.,Shtin, V.I.,Gunther,V.E.:Shape Memory Biomaterials and Implants in Medicine (SMBIM) pages: 43-51 (2017).

Chapitre 2

Les nanomatériaux et les alliages

NiTi nanostructurées

Ce chapitre est consacré aux nanomatériaux, leurs propriétés physiques, mécaniques et magnétiques et les méthodes de synthèses, et les applications de NiTi nanostructurées .

II.1 Introduction à la Nanotechnologie

Le concept de la nanotechnologie et la possibilité de manipuler la matière au niveau atomique a d'abord été mise en lumière dans une conférence intitulée «Il y a beaucoup de place au fond», donnée par le physicien Richard Feynman en 1959. Sans s'en rendre compte à l'époque, Feynman a planté les semences d'une nouvelle ère dans la technologie qui, 52 ans plus tard, devrait apporter des avantages dans presque toutes les industries et les secteurs de la société.

Aujourd'hui, la nanotechnologie est un domaine de science interdisciplinaire à croissance rapide, combinant l'ingénierie avec la biologie, la chimie, la physique et la médecine et efface les frontières traditionnelles entre elles [1, 2]. La nanotechnologie permet d'observer et de contrôler des atomes et des molécules individuels (Voir figure II.1) et traite des structures dans la gamme de taille d'environ 1 à 100 nanomètres, connue sous le nom de nanooptique [3].

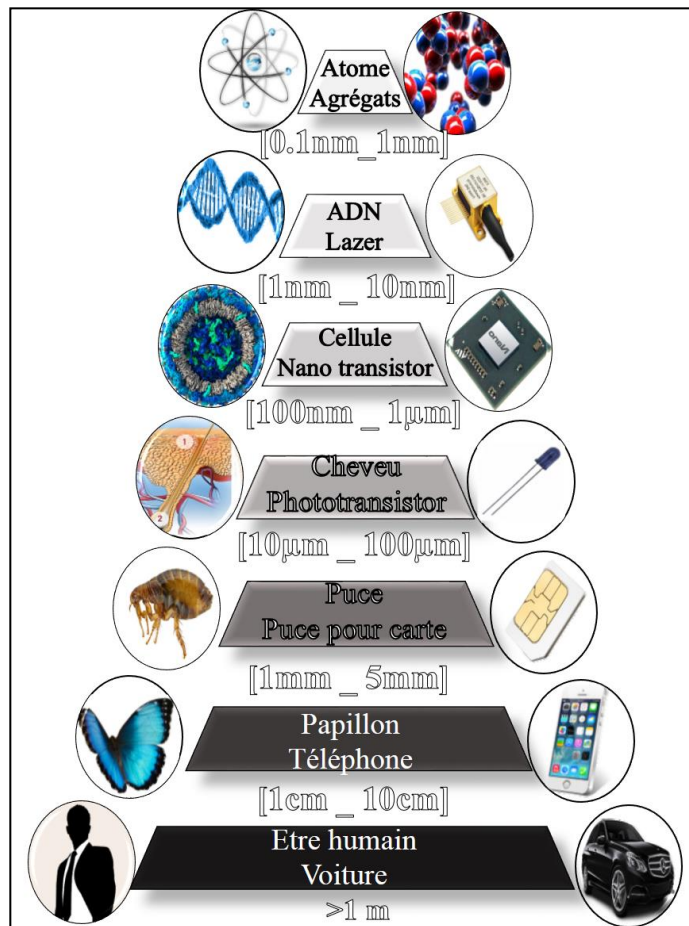


Figure II. 1 : Exemples visuels de la taille et de l'échelle des nanotechnologies.

En profitant de phénomènes uniques qui se produisent naturellement dans cette gamme de taille, les scientifiques font que le matériel quotidien agit de manière inimaginable. À l'échelle nanométrique, les propriétés telles que le point de fusion, la couleur, la conductivité électrique, la perméabilité magnétique et le changement de réactivité chimique sont des propriétés fonction de la taille de la particule [4]. Ainsi, lorsqu'un matériau est créé avec des dimensions nanométriques, ses propriétés changent considérablement par rapport aux formes plus importantes de ce même matériau. Par exemple, les particules d'or perdent leur couleur dorée et apparaissent rouges ou violet à l'échelle nanométrique [5].

L'un des principaux facteurs qui fait que les nanomatériaux diffèrent des matériaux plus importants est la superficie relative accrue [6]. Lorsque la taille d'une particule diminue, le rapport surface / volume augmente progressivement, ce qui entraîne une proportion croissante d'atomes à la surface des particules par rapport à l'intérieur. Une particule d'une taille de 30 nm a 5% de ses atomes sur sa surface, alors qu'une particule de 3 nm possède jusqu'à 50% de ses atomes en surface [7]. Par conséquent, une masse donnée de matériau nanoparticules aura plus d'atomes disponibles sur la surface des particules par rapport à la même masse de matériau constituée de particules plus grandes. À mesure que les réactions chimiques se produisent sur les surfaces, les nanomatériaux peuvent interagir avec l'environnement de manière plus efficace que leurs homologues plus grands [8], ce qui les rend plus réactifs chimiquement et modifient leur force et leurs propriétés électriques [9]. Un autre facteur qui forme le comportement à l'échelle nanométrique est la prédominance des effets quantiques qui se déroulent lorsque les électrons sont confinés par les dimensions de la nanostructure. Comme la taille est réduite à quelques dizaines de nanomètres, les effets quantiques commencent à dominer les propriétés de la matière, affectant le comportement optique, électrique et magnétique des matériaux [5].

II.2 Les matériaux nanostructurés

En général, les matériaux nanostructurés sont définis comme des matériaux constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés [3]. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [10]. La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts et peut-être des impuretés) [3].

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [5].

Leurs applications sont extrêmement diverses : ils serviront, par exemple, à créer des filtres anti-pollution plus sélectifs, des composants électroniques plus fiables, des plastiques plus résistants, etc... [2]

II.3 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation (Figure II.2) :

- a) **Nanomatériaux à zéro dimension** : les clusters d'atomes sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.
- b) **Nanomatériaux à une dimension** : matériaux avec une structure lamellaire comme les nano fils ou les nanotubes.
 - Les nano fils : structures monocristallines avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui peut aller de 500 nm jusqu' à 10µm.
 - Les nanotubes : structures tubulaires de 1 ou 2 nm de diamètre et jusqu' à 1mm de longueur. Les nanotubes les plus connus sont les nanotubes de carbone.
- c) **Nanomatériaux à deux dimensions** : matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- d) **Nanomatériaux à trois dimensions** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les nanostructures [11].

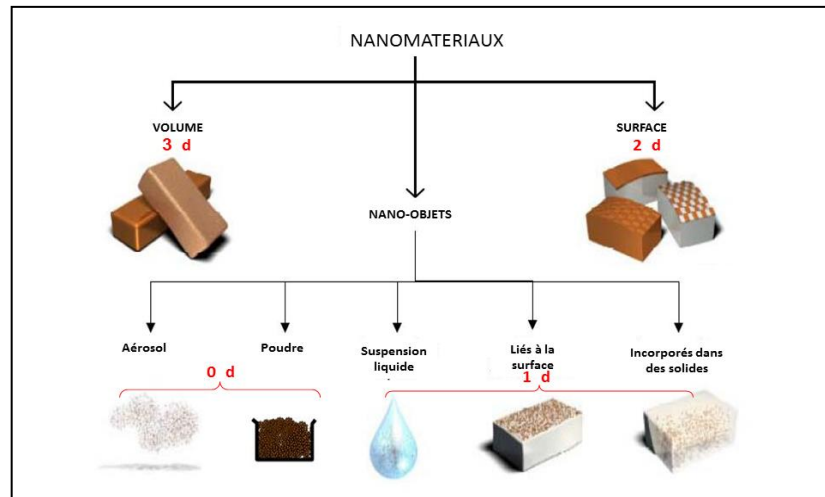


Figure II.2 : Représentation des types de matériaux nanostructurés

II.4 Propriétés des nanomatériaux

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique [5], avec toutefois, pour les matériaux structuraux, une limitation liée à la difficulté à accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs qui sont la clef du futur en microélectronique et en informatique mais qu'il n'est pas possible d'évoquer pleinement ici en raison même de leur étendue [2].

II.4.1 Propriétés physiques

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif [19].

Les phénomènes quantiques sont connus depuis maintenant près d'un siècle. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées à leur structure [20]. Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés, ce qui explique le nombre croissant d'études relatives à ce domaine de recherche [21]. La taille nanométrique des cristaux fait apparaître un confinement électronique qui confère des propriétés quantiques aux nanomatériaux. Grâce au

développement de nouvelles techniques de dépôts, de nombreuses nanostructures bidimensionnelles (2D) multicouches d'épaisseur nanométrique (« Quantum Wells », QWs), sont réalisées dans ce but par exemple [22]. Ainsi les propriétés de transport des porteurs de charges sont modifiées et le transport électronique ne se fait plus de façon tridimensionnelle (3D), mais plutôt bidimensionnelle (2D) ou unidimensionnelle (1D) [23]. Il convient de noter que plusieurs études sur des matériaux nanocristallins ont été entreprises sur des matériaux produits par gaz-condensation et plusieurs de ces résultats sont en désaccord avec des mesures plus récentes sur des nanomatériaux produits par des méthodes n'exigeant pas d'étapes de consolidation [18].

II.4.2 Energies et diffusion

Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux sont essentiellement gouvernées par les joints des grains. Les énergies de surface ne sont plus négligeables vis-à-vis des énergies de volume d'où, l'introduction du terme de tension superficielle dans l'expression de l'enthalpie libre :

$$G^* = G - 4\gamma_s \frac{V}{L} \quad (\text{II.1})$$

Où V , est le volume atomique ; L , est la taille des grains ; γ_s , l'énergie superficielle du grain fonction de son environnement. Cette énergie est une fonction qui croît lorsque L décroît. Alors, l'ensemble des propriétés, liées à l'énergie du matériau, tels que la chaleur spécifique, le module d'élasticité et le coefficient de dilatation reflètent l'image d'une énergie plus réduite.

Les énergies d'activation de la diffusion dans les nano cristaux sont environ trois fois plus faibles que celles dans les cristaux micrométriques. Ainsi, à cause de la grande mobilité aux joints, la croissance des grains se fait à des températures relativement faibles mais la présence d'impuretés limite cette croissance par effet d'ancrage des joints, ce qui entraîne une réduction de leur énergie et de la force motrice thermodynamique de la croissance des grains [24]

L'augmentation de la diffusivité peut avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques telles que la superplasticité, l'habileté de doper efficacement les nanomatériaux à des températures plus ou moins basses et surtout le pouvoir de synthétiser des matériaux contenant des éléments immiscibles à des températures plus basses que celles requises pour les matériaux à gros grains. Ceci est dû à l'augmentation de la limite de solubilité à l'état

solide. L'élévation de la diffusivité est souvent attribuée à la présence de la porosité dans les échantillons consolidés [25]

II.4.3 L'expansion thermique

Ce coefficient des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à des grains micrométriques à cause du grand volume inter facial présent dans les nanomatériaux. Par exemple, la mesure de la valeur du coefficient thermique du Cu nanocristallin, de taille de grain égale à 8 nm préparé par condensation sous gaz inerte, est de l'ordre de $31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; cette valeur égale deux fois celle du cuivre monocristallin [26] Pour le Ni nanocristallin électro déposé, le coefficient d'expansion thermique est presque le même que celui du nickel poly cristallin dans le domaine de température 140-500 K [11].

II.4.4 Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants, et ce à des taux de charges extrêmement faibles, notamment lors de l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) [27, 28, 29]

II.4.5 Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380–780) nm, ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques de certains matériaux (transparence) [30, 31, 32].

II.4.6 Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux avec une importante implication technologique. Même un matériau non magnétique ou antiferromagnétique peut acquérir un moment pour des particules de très faibles tailles.

On observe par exemple l'amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. Les propriétés intrinsèques du matériau, aimantation à saturation, anisotropie magnéto cristalline, sont fortement influencées par la taille des particules. L'arrangement atomique désordonné et la faiblesse du nombre de voisins

atomiques sur la surface sont responsables de la décroissance de l'aimantation à saturation d'un matériau ferromagnétique en diminuant la taille. Cependant l'énergie d'anisotropie totale peut croître en diminuant la taille des particules en dessous d'une certaine valeur de la taille à cause de la croissance de la contribution de l'anisotropie de surface.

La figure II.3 (a) présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super-paramagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques [33, 34].

En ce qui concerne le champ coercitif, il est montré, figure II.3 (b), que celui-ci est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes (le cas de permalloy). Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en $1/D$, D étant la taille des grains. Quand a lieu le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains, suivie du passage dans le domaine amorphe [18].

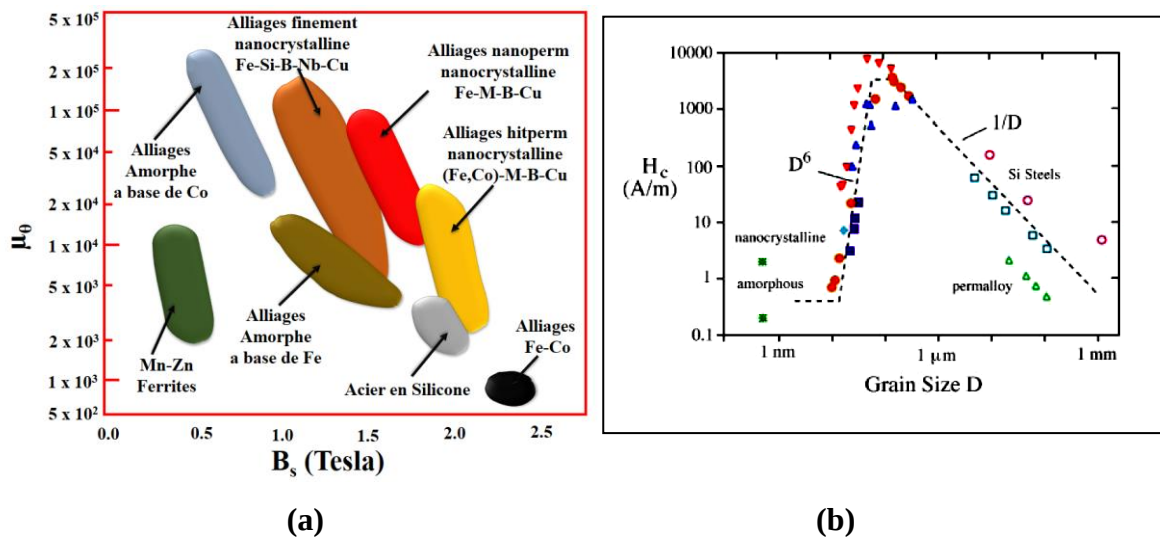


Figure II.3 : Modification du champ coercitif en fonction

(a) de la taille des domaines cristallins.

(b) de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux.

II.4.7 Propriétés mécaniques

II.4.7.1 Dureté

Plus le métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Au sein d'un métal classique il existe des dislocations, qui sont des défauts de structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocation est très faible par rapport à la fraction des joints de grains et les joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin [35]

Beaucoup de théories ont été développées pour expliquer la variation de la dureté en fonction des dislocations et d'autres caractéristiques microstructurales. Parmi elles, la première est le modèle de Hall-Petch (1951-1953). La loi de Hall-Petch est fondée sur le concept du renforcement par les joints de grains qui constituent des barrières au mouvement des dislocations. Pour un matériau nanocristallin, il n'y a plus de joints de grains qui empêchent le mouvement des dislocations et le matériau devient, ainsi, plus dur avec une réduction de la taille de grain. D'autres théories incluent la théorie de Cottrell (1958) ; le modèle de Li (1963) et le modèle de Conrad (1963). En effet, pour une taille de cristallites donnée, la dureté du matériau augmente avec l'augmentation du taux de microdéformations [36].

Il a été montré que la dureté des métaux et alliages métalliques nanocristallins préparés par broyage mécanique est dépendante de la taille des cristallites et du taux de microdéformations. La taille des grains diminue au cours du temps de broyage [4].

Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ_p augmente au fur et à mesure de la diminution de la taille de grain d . σ_0 étant la contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.

Ces résultats sont conformes à la loi de Hall- Petch. Dans ce cas on peut écrire [37] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (\text{Loi de Hall-Petch}) \quad (\text{II.2})$$

Où σ_0 et k sont des constantes dépendant du matériau, et d la taille des sous-grains.

Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des cristallites atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 nm et 30 nm. Cette valeur limite dépend de la nature du matériau broyé [38] ; en particulier, pour un métal pur, on observe qu'elle est une fonction monotone de la température de fusion [39]. Au cours du broyage, quand la taille limite des grains est atteinte, de nouvelles interfaces (joints) ne peuvent plus se former. Pour les temps plus longs, le broyage entraîne alors une désorientation des grains les uns par rapport aux autres.

II.4.7.2 La ductilité

L'intérêt porté aux nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées ; cette combinaison ouvrirait des perspectives intéressantes en termes de formabilité ou d'application sous contrainte. Afin d'associer ces deux propriétés, il faut une modification microstructurale des matériaux préparés qui vise l'influence de la nature des joints de grains sur la ductilité et une répartition bimodale de la taille des grains qui permet, également, de retarder l'apparition de la striction [11].

II.4.7.3 Malléabilité

La malléabilité d'un matériau représente ses capacités à se déformer sans se casser. Généralement, il y a un choix à faire entre la dureté et la ductilité d'un matériau, or celui composé de nano particules peut être plus dur et plus ductile qu'un matériau ordinaire [40, 41] - Exemple : Les céramiques nano sont plus malléables que les céramiques classiques [42]

II.5 Synthèse des nanomatériaux

Les techniques d'obtention des matériaux nanocristallins peuvent être classifiées selon la phase de départ dans le processus [12, 13,14]. Il existe plusieurs techniques qui par leur nature peuvent produire des matériaux ayant de petites dimensions. Parmi les techniques utilisées dans la production des matériaux nanocristallins nous citons :

- A l'état vapeur : Dépôt physique des vapeurs, dépôt chimique en phase vapeur, condensation des gaz inertes, pulvérisation, procédé plasma, ablation laser [15].
- A l'état liquide : Electrodeposition, solidification rapide, processus sol-gel. [16]
- A l'état Solide : Broyage mécanique, synthèse mécano-chimique, spark erosion. [17]

Pour produire des nanoparticules en grande quantité, pour le moment seulement la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables [18]

Les alliages NiTi nanostructurés peuvent être obtenus par broyage à haute énergie [43], par Frittage flash (sps) [44], par Procédé SHS (combustion auto-entretenue) [45], par Extrusion activée mécaniquement [46], par Torsion à haute pression [47], par Electro-explosion of wire method (EEW) [48], par Ion beam milling [49] and Frittage flash (Spark Plasma Sintering (sps)) [50].

II.5.1 Le broyage à haute énergie

Le broyage mécanique à haute énergie, également appelé mécanosynthèse, a été développé dans les années 60, par John Benjamin [51] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. Le broyage mécanique a un potentiel d'application assez vaste. Il permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi il a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990. Depuis, il a été élargi à l'élaboration d'une variété de phases stables et métastables : solutions solides [4] phases cristallines et quasi-cristallines [52], intermétalliques [53], alliages amorphes [54].

II.5.1.1 Principe

Le broyage mécanique est une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'événements au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre entre autres les solutions solides sursaturées, les phases intermédiaires cristallisées et métastables et les phases amorphes. Les matériaux élaborés par broyage mécanique sont caractérisés par une matrice à taille de grains submicronique. Des renforts de taille nanométrique (borures, oxydes, carbures, etc.) peuvent être introduits dans le matériau soit par addition directe de poudre céramique soit par réaction avec un adjuvant. Le rôle des dispersoïdes est d'éviter le grossissement des grains à haute température.

La réduction de la matière en petits fragments ou en poudre est obtenue par l'opération de broyage. Les mécanismes sont loin d'être clairs et nous avons choisi d'utiliser la théorie de la fracture mécanique afin d'expliquer la fracture des particules sujettes à des forces

mécaniques. Les modes de fragmentation classiques consistent à soumettre le solide à fragmenter à une contrainte créée par des forces de contact. Le champ de contrainte résultant est généralement anisotrope et fonction de paramètres intrinsèques au matériau, du nombre et de la direction des forces ainsi que de la vitesse de déformation. La technologie des appareils tient compte des paramètres suivants :

Paramètres intrinsèques au matériau : ils déterminent son comportement lors de la déformation.

- Le champ de contraintes, auquel on soumet le solide, joue sur les discontinuités pour l'amorce et la propagation des fissures dont la distribution détermine la dimension, la forme des fragments et les nouvelles surfaces créées.
- Energie requise pour fracturer le matériau : elle est dégagée par le champ des contraintes. L'énergie nécessaire à la rupture est de l'énergie supplémentaire car la propagation d'une fissure est consommatrice d'énergie. Elle est proportionnelle à la section du grain alors que l'énergie emmagasinée est proportionnelle au volume.
- Vitesse de déformation : elle conditionne le comportement du matériau.
- Réduction des dimensions du matériau : elle n'est pas illimitée et nécessite la plupart du temps des stades successifs impliquant différents types d'appareils travaillant en série.

Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

- la fragmentation grossière ;
- la fragmentation fine ;
- la fragmentation ultrafine.

A chaque type de fragmentation correspond un appareillage spécifique et des mécanismes de fragmentation particuliers. Nous nous sommes intéressés uniquement aux fragmentations fines et ultra fines ainsi qu'à leurs différents types d'appareillage. Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (Fig. II.4) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A [18].

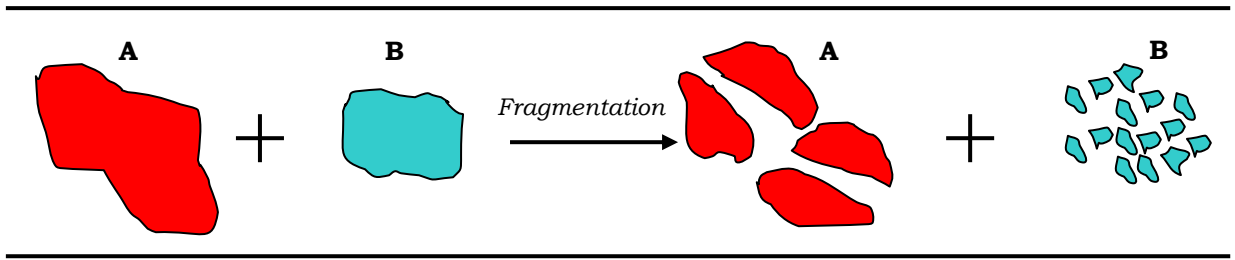


Figure II.4 : Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage.

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison des forces inter-particulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure II.5 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du broyage [18].

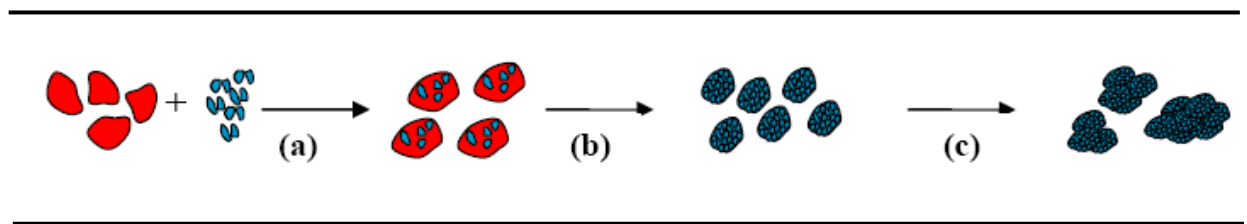


Figure II.5 : Différentes étapes d'agglomération au cours du broyage :

(a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudres piégées entre billes ou entre les billes et la paroi de la jarre sont soumises à des déformations plastiques, accompagnées de phénomènes de durcissement et d'élévation locale de température. Elles sont fracturées et les fragments sont ensuite ressoudés entre eux. Typiquement, autour de 1000 particules avec un poids cumulé d'environ 0.2 mg sont emprisonnées pendant chaque collision (Fig. II.6).

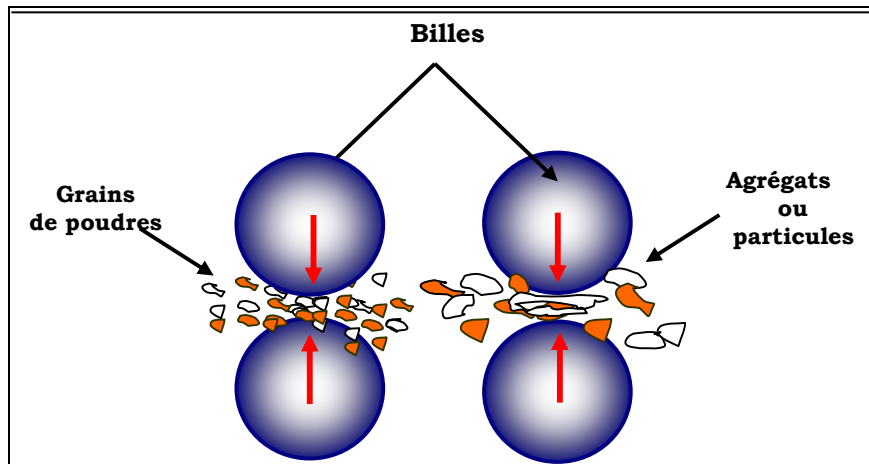


Figure II.6 : Principe du broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécaniques.

II.5.1.2 Conditions expérimentales du broyage

II.5.1.2.1 Nature des poudres

En raison de l'impact continu des billes, la structure des particules est raffinée, mais la dimension particulaire continue à être identique. En conséquence, les espacements inter couches diminuent et le nombre des couches dans une particule augmente. Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile - ductile, ductile - fragile et fragile-fragile [4]

II.5.1.2.1.1 Système ductile – ductile

Pour Benjamin, la combinaison idéale des matériaux dans un broyage mécanique [51] a suggéré qu'il ait été nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant malléable pour réaliser l'alliage. C'était parce que l'alliage vrai se produit en raison de l'action répétée de la fracture et du soudage des particules de poudre; le soudage ne peut pas se produire si les particules ne sont pas ductiles.

Au début, les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique.

II.5.1.2.1.2 Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la

poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et au final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique) [55, 56].

II.5.1.2.1.3 Système fragile – fragile

Normalement, ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique, mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [57, 58]. Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour le système fragile – ductile.

II.5.1.2.2 Les différents types de broyeurs

Tous les types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes (ou barres) sont construites en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination. Le broyage s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée (argon, azote,...) dans différents types de broyeurs classés selon la modalité d'action sur la jarre et/ou bille : Par exemple, on peut citer les broyeurs suivants :

✓ **L'attriteur** : il est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes [58]. La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible. L'attriteur est un broyeur de faible énergie.

✓ **Le broyeur vibrant** : il est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [18, 59]. La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents Hz. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés pour le broyage.

✓ **Le broyeur planétaire** :

Dans ce broyeur, une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une jarre, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle. Le broyage agit soit par

chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne de la jarre est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [60]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés. Ce type de broyeur a été utilisé dans notre recherche [61].

II.5.1.2.3 L'intensité de broyage

Elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide. Il existe certaines limitations à l'intensité maximale selon le type de broyeur. Dans un broyeur conventionnel, l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation du mouvement des billes. Aussi, le broyage intensif favorise une augmentation de la température de la jarre. Ceci est avantageux dans certains cas où la diffusion est requise pour l'homogénéisation et/ou le mélange intime des poudres. Cependant, dans quelques cas, l'augmentation de la température accélère le processus de transformation et résulte en la décomposition des solutions solides sursaturées ou autres phases métastables formées durant le broyage [18]. De même, il est possible de réaliser une transformation d'un état énergiquement stable vers un état métastable en faisant un broyage à des vitesses relativement faibles. Tel est le cas des transformations : cristallin $\rightarrow$ quasi-cristallin, cristallin $\rightarrow$ amorphe et quasi-cristallin $\rightarrow$ amorphe. Les transitions d'une phase à une autre peuvent être favorisées par des broyages complémentaires à grande ou faible vitesse. Eckert *et al.* ont étudié l'influence de l'intensité de broyage ($I = 3, 5, 7$ et 9) sur l'amorphisation du mélange $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ [62]. Ils ont montré que l'intensité $I = 5$ conduit à la formation d'une phase amorphe après 30600 minutes de broyage, alors que l'intensité $I = 9$ favorise la formation de la phase nanocristalline type CsCl. Les températures maximales estimées sont de l'ordre de 520 K et 863 K pour $I = 5$ et 9 , respectivement.

II.5.1.2.4. Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.

Par exemple, le broyage du mélange de poudre $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ dans un broyeur planétaire avec des conditions différentes est achevé après 3 et 48 h de broyage pour les échantillons [4]. L'effet

des conditions de broyage est plus prononcé dans le cas du mélange et le produit final est différent.

II.5.1.2.5. Rapport massique billes/poudre RBP

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [18]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.

II.5.1.2.6 Atmosphère de broyage

Elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N_2 , ou l'hydrogène, H_2 , pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final [63]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N_2 ou H_2) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte) [64].

II.5.1.2.7 Température de broyage

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [20]. Il existe une différence entre la température des billes et celle de la paroi de la jarre ainsi qu'entre celle des poudres ductiles et fragiles [65]. Toutefois, l'augmentation excessive de la température accélère le processus de transformation et la décomposition de solutions solides ou de phases métastables formées durant le broyage ou encore la recristallisation mécanique de la phase amorphe [66].

II.5.2 Frittage flash (Spark Plasma Sintering (SPS))

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs (généralement sans adjuvant de frittage) sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uni-axiale lors du frittage. Dans la grande majorité des

cas cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite (figure II.7) mais elle peut également être en acier ou en carbure ultra-dur (de type WC-Co). L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200MPa. Par contre, l'usage de matrices en Acier ou en Carbure limitera les températures de frittage à respectivement 500°C et 700°C. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (Argon, Azote...), réductrice (hydrogène) voire sous atmosphère oxydante mais dans ce dernier cas les chemises en graphite sont à proscrire [50]

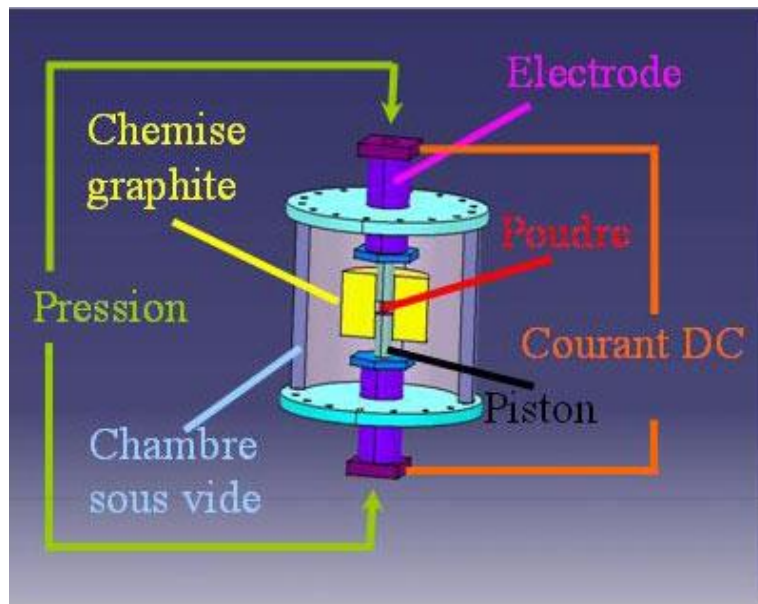


Figure II.7 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering

II.5.3 Procédé SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis) (combustion auto-entretenue)

Le principe du procédé SHS (acronyme anglo-saxon pour Selfpropagating High-temperature Synthesis, nom le plus souvent donné au procédé) est connu depuis longtemps. Une réaction de type SHS consiste à mélanger intimement les réactifs (généralement sous forme de poudres), éventuellement à les compacter, puis à amorcer la réaction par un apport brutal et local d'énergie. Du fait de son caractère fortement exothermique, la réaction se propage jusqu'à consommation complète des réactifs (figure II.8). Il existe donc une analogie avec la description de la combustion classique, la différence la plus sensible étant la nature solide du produit final. C'est la valeur ajoutée de ce produit, et non la production de chaleur, qui justifie la réaction. Le procédé est d'ailleurs souvent appelé "synthèse par combustion" (*combustion synthesis*) et parfois "flamme solide" (*solid flame*). [45]

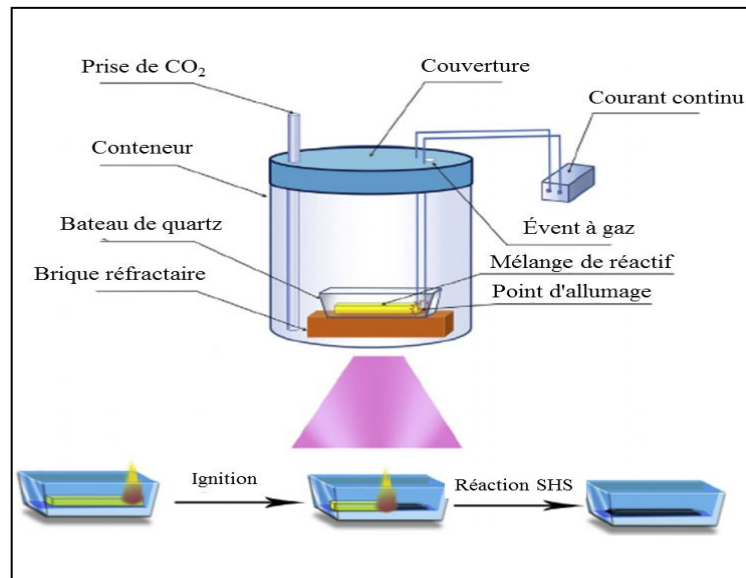


Figure II.8 : Schéma du procédé SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis)

II.5.4 Torsion à haute pression

Déformation par torsion sous haute pression

L'échantillon est placé dans un mandrin et une pression est appliquée sur le piston qui Entre dans la cavité du mandrin. Il existe ainsi une grande force de frottement entre les deux Faces de l'échantillon et l'outil, le piston est mis en rotation autour de son axe afin D'occasionner la déformation par torsion de l'échantillon (figure II.9), L'échantillon est sujet à un cisaillement radial important. [47]

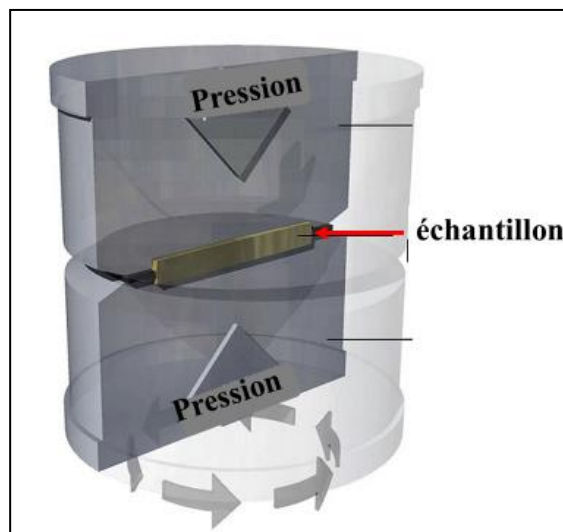


Figure II.9 : Déformation par torsion sous haute pression [47]

L'utilisation de ce procédé en métallurgie des poudres conduit à une forte réduction de la porosité, ce qui est avantageux [1 2]. Les inconvénients de cette technique sont :

- La forme et la taille limitées des échantillons (disque de 10 à 20 mm de diamètre pour une épaisseur de 0,2 à 0,5 mm) ;
- Une distribution non homogène de la déformation (faible à cœur mais croissante suivant un rayon du cylindre) [47].
- Presse Angulaire à canaux égaux (ECAP)

La technique, schématisée par la figure II.10. Permet d'introduire une déformation importante par passage d'un échantillon à travers deux canaux de section constante désorientés d'un angle Φ . La déformation est imposée au moyen d'un piston auquel est appliquée une pression P .

La microstructure obtenue est influencée par le nombre de passes et la désorientation entre les canaux. la limite d'écoulement ainsi que la résistance mécanique augmentent simultanément avec le nombre des passes [1, 2]. De nouveau, les échantillons ont une taille limitée : 70 à 100 mm de long pour un diamètre inférieur à 20 mm

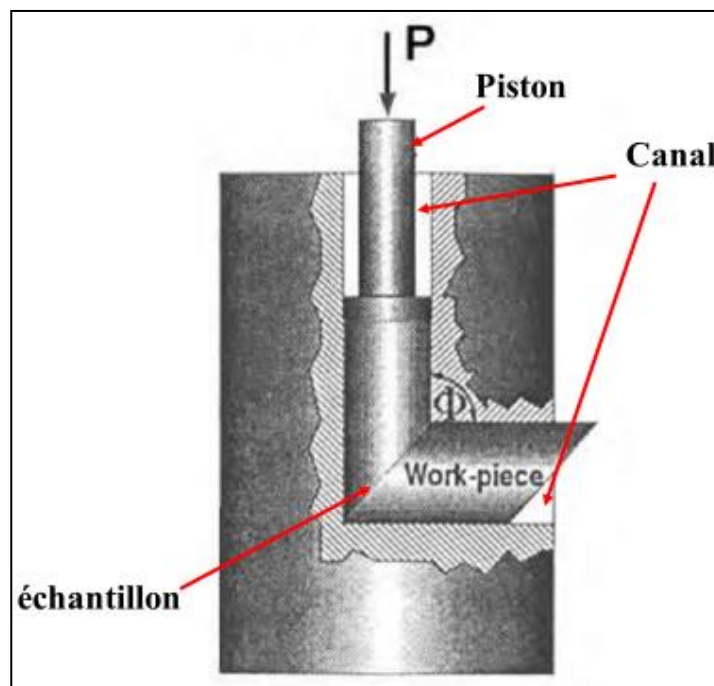


Figure II.10 : Presse angulaire à canaux égaux (P est la pression imposée : ϕ l'angle entre les canaux [47].

II.5.5 La méthode d'Electro-explosion de fil (Electro-explosion of wire method (EEW))

Lors de l'électro-explosion d'un fil, les particules sont produites par évaporation d'un conducteur métallique fin soumis à un courant important sous atmosphère inerte. Le montage de base permettant l'explosion de fils est donnée en figure II.11. [47]

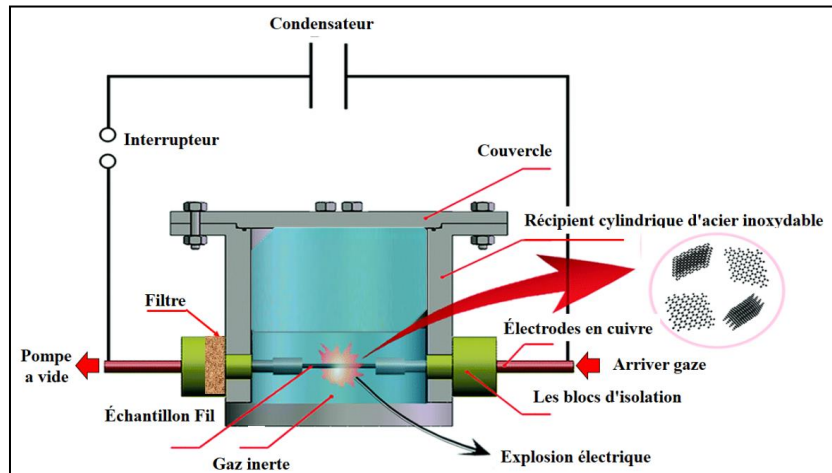


Figure II. 11 : Schéma de la chambre d'explosion électrique

1 - couvercle, 2 - récipient cylindrique d'acier inoxydable, 3 - électrodes en cuivre, 4 - les blocs d'isolation, 5 - eau distillée, 6 - bâtons de graphite de haute pureté [47]

- Le condensateur est chargé et le fil est incorporé automatiquement entre les deux contacts électriques.
- L'interrupteur est fermé et le condensateur se décharge. Le pulse de courant est conduit dans le fil situé dans un gaz (inerte ou actif) produisant un échauffement par effet Joule et entraînant l'explosion du fil.
- Le plasma se répand dans le milieu par l'énorme différence de température et de pression entre le plasma et le gaz ambiant. Le plasma est refroidi lors des collisions avec les molécules de gaz environnantes entraînant la condensation rapide de la vapeur en aérosol de particules.

II.6 Domaines d'application des alliages NiTi nanostructurés :

Les alliages NiTi nanostructurés, simples à manipuler, sont très recherchés pour leurs propriétés mécanique, électrique, magnétique...etc., qui sont permettent une utilisation dans diverses applications.

Cette section contient quelques domaines d'applications ainsi que quelques exemples bien connus dans le milieu des alliages à mémoire de forme. Il est à noter qu'elle ne constitue pas une revue exhaustive de toutes les applications.

II.6.1 Secteur aérospatial

L'industrie aérospatiale doit minimiser le volume et le poids de toutes leurs composantes afin de minimiser les coûts de lancement. Puisque les AMF offrent un rapport force / densité et énergie / poids excellent, ils sont des outils par excellence.

Le centre de recherche Glenn de la NASA a développé un pneu d'un nouveau genre : Superelastique (figure II.12). Avant tout, destiné aux futures missions pour Mars, celui-ci peut également être une bonne alternative pour les véhicules terrestres.

Inventé par l'équipe du centre de recherche Glenn de la Nasa et Goodyear, un nouveau pneu sans air est destiné aux futures missions sur Mars. Mais pas uniquement : la Nasa affirme que celui-ci pourrait également être une alternative viable aux pneumatiques sur Terre. Le pneu offre une traction égale voire supérieure aux pneumatiques conventionnels et élimine toute défaillance de perforation, améliorant ainsi la sécurité automobile. Il ne nécessite pas de cadre intérieur, simplifiant et allégeant l'ensemble pneu – roue.

Le « Superelastic Tire », inspiré des pneus lunaires Apollo, utilise des alliages à mémoire de forme (principalement Nickel-Titane (NiTi) et ses dérivés) en tant que composants porteurs. Ceux-ci sont capables de subir une déformation réversible significative (jusqu'à 10 %) permettant ainsi au pneu de résister à un ordre de grandeur de déformation supérieur aux autres pneus sans air avant de subir une déformation permanente. A titre de comparaison, l'élastique couramment utilisé dans les pneus ne peut être soumis qu'à des contraintes de l'ordre de 0,3 à 0,5 % avant de céder, précise la Nasa.

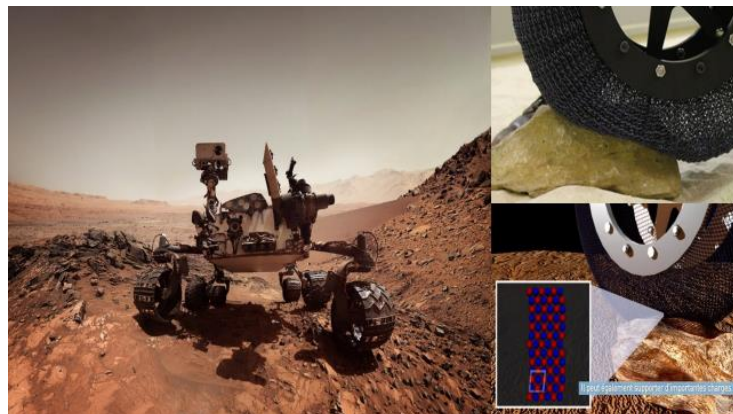


Figure II.12 : « Superelastic Tire », inspiré par lunaires Apollo Tyres

II.6.2 Secteur biomédical

Ce secteur d'activité a des exigences très élevées par rapport aux matériaux utilisés. D'ailleurs, ce secteur est probablement le plus actif de nos jours et il utilise particulièrement l'effet superélastique avec les alliages de nitinol qui sont évidemment biocompatibles [5].

Par exemple, les stents sont des dispositifs qui permettent une chirurgie minimalement invasive afin de contrer les problèmes cardiaques reliés à l'obstruction partielle des artères.

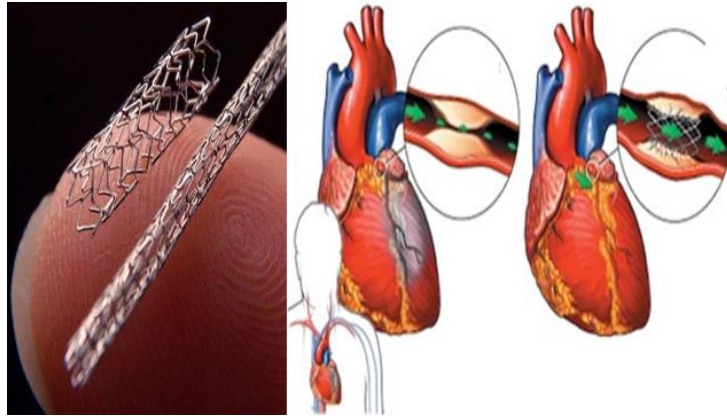


Figure II. 13: Stent dans l'artère coronaire

En effet, ce dispositif, une fois contracté, s'insère dans l'artère (figure II.13). Par la suite, lors du relâchement, l'effet superélastique contraint l'artère à retrouver le diamètre original et permet ainsi le passage du sang.

Tout comme le stent, la valve cardiaque permet une chirurgie minimalement invasive, ce qui réduit les répercussions négatives sur le patient [7].

Finalement, le dernier exemple du secteur biomédical est dédié aux robots médicaux (nano-robots) (figure II. 14). Ces derniers combinent leur propriétés mécaniques et biocompatibilité.

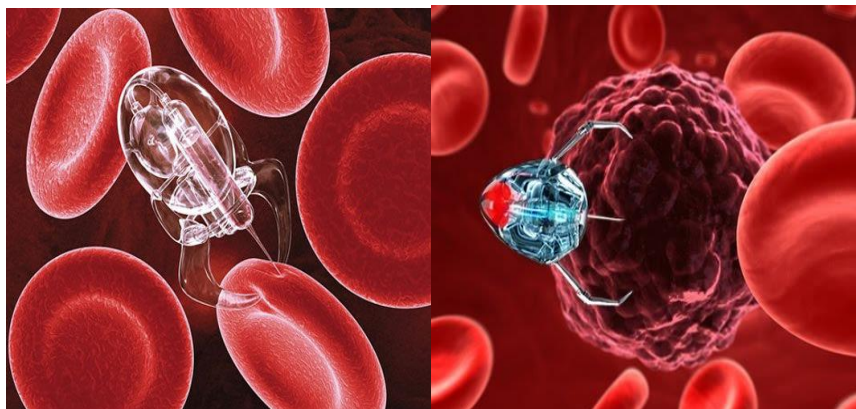


Figure II. 14 : nano robot médical.

II.6.3 Secteur industriel : exemple de vêtements plus fonctionnels

En ce XXIème siècle les vêtements sont plus que jamais une interface entre le corps et le milieu extérieur qui est de plus en plus souvent agressif, pollué voire toxique, trop chaud, trop froid ou trop humide, envahi de bactéries et de virus. Demain les vêtements devront en tenir compte. Les couturiers y ont déjà pensé depuis les années 1960 avec les collections futuristes d'André Courrèges par exemple (1967).

Aujourd'hui c'est un nouveau tissu qui a permis de fabriquer une chemise à mémoire de forme dont le tissu se relève quand il fait chaud. Le tissu est à base de Nitinol, un alliage à mémoire de forme (AMF) contenant du nickel et du titane. L'Oricalco a été développé en 2001 par l'Agence spatiale italienne, Grado Zero Space, dans le cadre d'un programme de transfert de technologies initié par l'ESA.

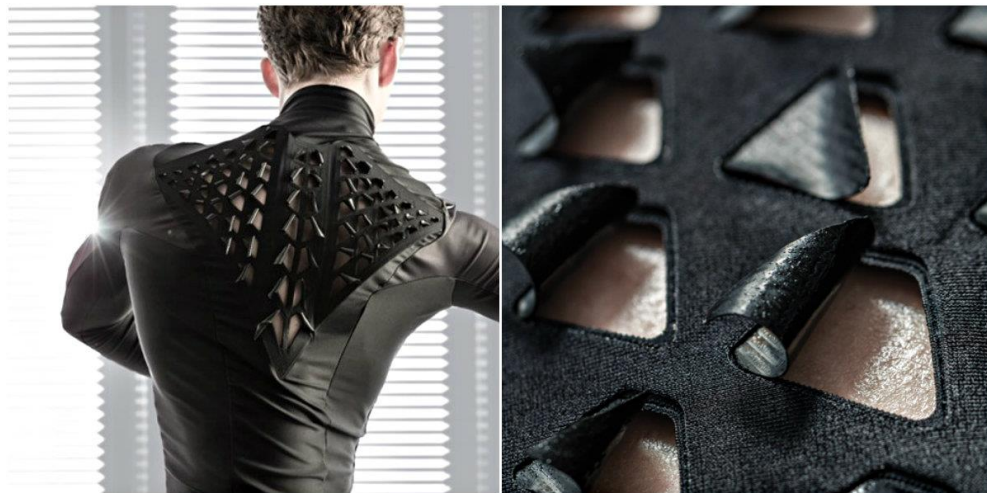


Figure II. 15 : Des vêtements plus fonctionnels et intelligents

II.6.4 Secteur militaire : exemple du drone urbain

Drone opérationnel dédié à la surveillance en milieu urbain utilisé par la police aux USA. Il en existe aujourd'hui des centaines de modèles ; la France dispose d'un type de drone urbain-policier : ELSA (engin léger pour la surveillance aérienne).

Car c'est bien un des objectifs majeurs des États-majors militaires et policiers : une miniaturisation extrême pouvant permettre à un engin camouflé de se déplacer en milieu

urbain le plus discrètement possible, lui permettant également d'être ainsi moins vulnérable à un tir ennemi ; la seconde mission assignée à ces futurs insectes, est le vol à l'intérieur des bâtiments pour des missions d'observation, de surveillance, de reconnaissance, d'espionnage, voire d'attaque [robot insecte kamikaze pouvant exploser]. Une nouvelle arme contre les simples manifestants, les opposants politiques, les guérilleros urbains, qui pouvaient profiter des avantages de la grande ville pour se cacher, se dissimuler, se protéger.

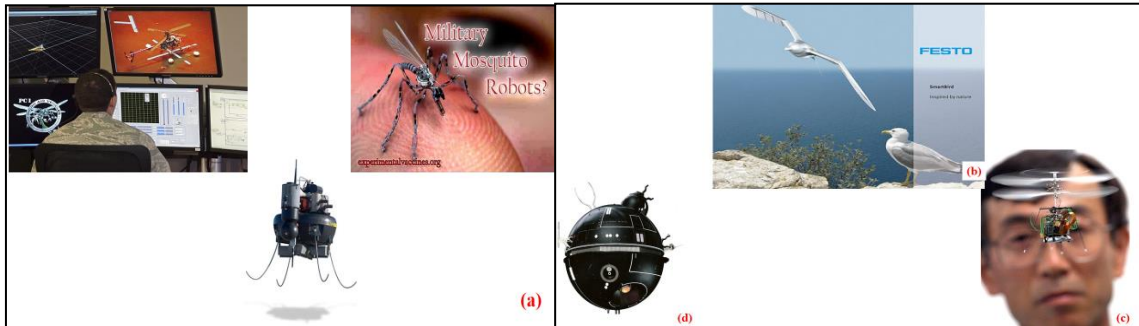


Figure II. 16 : (a) Drone / Etats-Unis ; (b) Drone / Allemagne [SmartBird]

(c) Drone / Chine (d) Drone / Japon

Références:

- [1] Mohammed, A.M., Ibraheem, I.J., Obaid, A., Bououdina, M.: Nanostructured ZnO-based biosensor: DNA immobilization and hybridization Sensing and Bio-Sensing Research 15(C) (2017).
- [2] Shunin, Y., Bellucci, S., Gruodis, A., Lobanova-Shunina, T.: Nanotechnology Application Challenges: Nanomanagement, Nanorisks and Consumer Behaviour Nonregular Nanosystems 337-395 (2018).
- [3] Suryanarayana, C.: Mat. Sci and Eng A 479, 23(2008).
- [4] Loudjani, N., Benchiheb, M., Bououdina, M.: Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 29, no.11, pp. 2717–2726 (2016).
- [5] Kombaiyah, K., Judith Vijaya, J., John Kennedy, L., Bououdina, M., Jothi Ramalingam, R., Al-Lohedan, H.A.: Materials Chemistry and Physics S0254-0584 (2017).
- [6] Batley, G. E., McLaughlin, M. J.: Thèse de master Nanomaterials in the Australian Environment. CSIRO Niche Manufacturing Flagship Report (2010).
- [7] Busk, S.A.: Nanostructured titanium dioxide: Fate in the aquatic environment and effects on the blue mussel *Mytilus edulis*, Department of Mathematics and Natural Sciences Spring (2011).
- [8] Krug, H. F., Wick, P.: Nanotoxicology: An Interdisciplinary Challenge. Angew. Chem. Int. Ed, 50, 1260-1278 (2011).
- [9] Guadagno, L., Naddeo, C., Raimondo, M., Barra, G., Vertuccio, L., Russo, S., Lafdi, K., Tucci, V., Spinelli, G., Lamberti, P.: journal Nanotechnology, Volume 28, Number 9 (2017) .
- [10] Tjong, S. C., Chen, H.: Mat. Sci. Eng. R45, 1 (2004)
- [11] Gherip, M.: Thèse doctorat en Physique Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructures et leurs propriétés – Département de physique (2013).
- [12] Suryanarayana C. : International Mater. Reviews. 40 ,41 (1995).
- [13] Tjong, S.C., Chen, H.: Mater. Sci. Eng. R 45, 1 (2004).
- [14] Gleiter, H.: Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci. Vol. 33, 223 (1989).
- [15] Tallaïre, A.: Thèse doctorat, Matériaux. Université Paris (2017).
- [16] Toubanea, M., Tala ighilb, R., Bensouicia, F., Bououdina, M., Souier, M., Liu, S., Cai, W., Iratni, A.: Materials Research Express 4(3) 23-35 (2017).
- [17] B. Avar,: Journal of Non-Crystalline Solids, vol.432, pp. 246–253, (2016).

- [18] Loudjani, N. : Thèse doctorat en Physique, departemet de physique-univercité de Annaba (2015).
- [19] Basov, D. N., Averitt, R. D., Hsieh, D.: nature materials Vol 16 (2017).
- [20] Loudjani, N., Bensebaa, N., Dekhil, L., Alleg, S., Suñol, J. J.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 323, no. 23, pp. 3063–3070 (2011).
- [21] Rosei, F.: J. Phys: Condens. Matter. 16:1373 (2004).
- [22] Sevincli, H. : Nano Letters 4:107 (2017).
- [23] Duan, X., Wei, M.L.: Crystal Growth & Design 3: 17 (2017).
- [24] Mohammadzadeh, R., Mohammadzadeh, M.: Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 482 (2017).
- [25] Belfennache D. E.: Thèse doctorat en Physique, département de physique Université Constantine 1 (2015).
- [26] D'Angelo, L., Gonzalez, G., Ochoa, J.: Journal of Alloys and Compounds, 348: 434–435 (2007).
- [27] Barir, R., Benhaoua, B., Benhamida, S., Rahal, A., Sahraoui, T., Gheriani, R.: Journal of Nanomaterials Vol. 59, No. 6, 547–559 (2017)
- [28] Colonna, S., Bernal, M.M., Gavoci, G., Gomez, J., Novara, C., Saracco, G., Fina, A., Materials & Design 119: 124-132 (2017).
- [29] Li, J., Liu, H., Guo, J., H, Z., Wang, Z., Wang, B., Liu, L., Huang, Y., Guo, Z.: Journal of Materials Chemistry C Issue 5, (2017).
- [30] Yoo, D.J., Lim, D.H., Kang, Y., Lee, C.G., Kang, G.M.: journal of chemical engineering of Japan , Volume 50 Issue 1 Pages 21-25 (2017).
- [31] Kosinova, A., Wang, D., Baradács, E., Parditka, B., Kups, T., Klinger, L., Erdélyi, Z., Schaaf, P., Rabkin, E.: Acta Materialia Volume 127, 108-116 (2017).
- [32] Gu, D., Qin, Y., Wen, Y., Li, T., Qin, L., Seo, H.J.: Journal of Alloys and Compounds Volume 695, , Pages 2224-2231 (2017).
- [33] Herzer, G.: Handbook of magnetic materials. 10: 415 (1997).
- [34] Makino, A., Suzuki, K., Inoue, A., Masumoto, T.: Mater. Trans. JIM, 32, 551 (1991).
- [35] Deyab, M.A., Nada, A. A., Hamdy, A.: Progress in organic coatings Volume 105, Pages 245-251 (2017).
- [36] Shaw, L., Luo, H., Villegas, J., Miracle, D.: Scripta Meter. 51: 449 (2004).
- [37] Hellstern, E., Fecht, H.J., Fu, Z., Johnson, W.L.: J. Appl. Phys. 65 305 (1989).

- [38] Bonetti, E., Campari, E.G., Pasquini, L., Sampaolesi, E., Valdre, G.: Mat. Sci. 1005 269 (1998).
- [39] Eckert, J., Holzer, J.C., Krill, C.E., Johnson W.L.: Mater. Sci. Forum 88505 (1992).
- [40] Jijie, R., Barras, A., Boukherroub, R., Szunerits, S.: Journal of Materials Chemistry B Issue 44, (2017)
- [41] Bhatt, M. D., Lee, J.S.: International Journal of Hydrogen Energy Volume 42, Issue 25, Pages 16064-16107 (2017).
- [42] Nadia, B.: Thèse magister en Physique, Ecole doctoral : science et ingénierie matériaux structure et environnement, univ-Boumerdes (2010).
- [43] Farvizi, M.: Arch. Metall. Mater. 62, 2B, 1075-1079 (2017).
- [44] Candelario, V.M., Moreno, R., Todd R.I.: Journal of the European Ceramic Society Volume 37, Issue 2 , Pages 485-498 (2017).
- [45] Alymov, M. I., Borovinskaya, I. P.: Inorganic Materials, Volume 53, Issue 3, pp 243–252 (2017).
- [46] Shamsolhodaei, A., Zarei-Hanzaki, A., Moghaddam, M.: Materials Science & Engineering A Materials Science & Engineering A S0921-5093 (2017).
- [47] Awang Shri1, D.N., Tsuchiya, K., Yamamoto, A.: AIP Conference Proceedings 1877, 030010 (2017).
- [48] Sun, B., Fua, M.W., Linb, J.P., Ning, Y.Q.: Materials & Design S0264-1275 (2017).
- [49] Partha, P.P., Harshad M.P., Behnam A.A., Aaron P.S., David, C.D., Brinsona, L.C.: Materials Science and Engineering: A Volume 706, , Pages 227-235 (2017).
- [50] Bahador, A., Hamzah, E., Kondoh, K., Kawahito, Y., Junko, U., Tuty, A., Abu, B.: Journal of Materials Processing Technology Volume 248, Pages 198-206 (2017).
- [51] Benjamin, J. S.: Metall.Trans., 1: 2943 (1970).
- [52] F.Tikhov, S., R.Valeev, K., N.Salanova, A., V.Cherepanova, S., N.Boldyreva, N., I.Zaikovskii, V., A.Sadykova, V., V.Dudinac, D., I.Lomovsky, O., E.Romanenkov, V., E.Pyatsyushik, E.: Journal of Alloys and Compounds (2017).
- [53] Prosviryakov, A.S., Shcherbachev, K.D., Tabachkova, N.Yu.:Materials Characterization Volume 123, , Pages 173-177 (2017).
- [54] Sadeghi, A R., Mostajabodaveh, H., Babakhani, A., Abravi, M S., Salehi, A.: Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Vol.32 No.5 (2017).
- [55] Koch, C.C., Cavin, O.B., Mckamey, C.G., Scarbrough, J.O.: Appl. Phys. Lett. 43 1017 (1983).

- [56] Yermakov, A. Y., Ymrchikov, Y. Y., Barinov, V. A.: Phys. Met. Metall. 52 50 (1981).
- [57] Suryanarayana, C.: Prog. Mater. Sci. 46: 1 (2001)
- [58] Makhoulf, M.B., Bachaga, T., Sunol, J.J., Dammak, M., Khitouni, M.: Metals, vol.6, no.7, articleno.145, (2016).
- [59] Eckert, J., Schultz, L., Urban, K.: Apl. Phys. Lett. 55: 117 (1988).
- [60] Amara, A., Abdenouni, N., Drici, A., Abdelkader, D., Bououdina, M., Chaffar Akkari F., Khemiri, N., Kanzari, M., Bernede, J.C.: Journal of electronic materials s11664 (2017).
- [61] Eckert, J., Schultz, L., Urban, K.: Acta Metall. Mater. 39 1497 (1991).
- [62] Sparchez, Z., Chicinas, I.: Proc. World Congress on Powder Metallurgy, 1: 213 (2004).
- [63] Yoon, S., Nagarjuna, C., Shin, D., Lee, C., Madavali, B., Hong, S., Lee, K.: J. Korean Powder Metall Vol. 24, No. 5, 357-363, (2017).
- [64] Kwon, Y. S., Gerasimov K. B., Toon S. K., J. All. Comp. 346: 276 (2002).
- [65] Bachaga, T., Daly, R., Escoda, L., Sunol, J.J., Khitouni, M.: metallurgical and materials transactions 4722_44A (2013).
- [66] Gao, X., Xu, C., Yin, H., Wang, X., Song, Q., Chen, P.: Nanoscale Issue 30, (2017).

Chapitre 3

Procédure expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation des mélanges de poudres $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 50, 80$) obtenus par broyage mécanique à haute énergie. L'évolution morphologique, structurale et microstructurale des poudres broyées a été suivie par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X. Le programme Maud basé sur la méthode de Rietveld a été utilisé pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

III.1. Synthèse des échantillons

L'élaboration des poudres de composition $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ a été réalisée par broyage mécanique avec un broyeur planétaire de type pulverisette P7 (voir figure III.1) à partir de poudres élémentaires de Ni et de Ti.

III.1.1. Broyeur utilisé

L'échantillon à traiter est broyé et pulvérisé par des billes dans le bol de broyage. Les forces centrifuges s'exerçant sur les morceaux de matières à pulvériser et les billes de broyage sont créées par la rotation du bol de broyage sur son axe et la rotation du disque support.

Les caractéristiques du broyeur utilisé sont présentées dans le tableau III.1

Dimensions	360 x 400 x 580 mm (hauteur x largeur x profondeur)
Poids	44 kg (Net). 61 kg (Brut).
Niveau sonore	Le niveau sonore est d'environ 74dB (A). Le niveau sonore varie en fonction de la vitesse de rotation, du processus de broyage en cours (caractéristiques des matières en cours de traitement, type de billes, etc.).
Tension	• Tension alternative 100-240V $\pm$ 10%. Surtensions transitoires rentrant dans la catégorie II admissibles.
Intensité du courant	8,8 A (115V) / 3,7 A (230V).
Puissance consommée	1300 W.
Sécurités électriques	2x10 A T
Matières à traiter	• 5 mm Grosseur des morceaux pour les matières dures • 2 * 35 ml Quantité maximale

Tableau III.1 : Caractéristiques du broyeur de type pulverisette P7.



Figure III.1 : Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7

III.1.2. Conditions d'élaboration

Des poudres élémentaires de haute pureté Ti ($\sim 150 \mu\text{m}$, 99,97%) et Ni ($\sim 45 \mu\text{m}$, 99,99%) (Aldrich) ont été mélangées dans des proportions appropriées afin d'obtenir la composition $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ (% at).

Le broyage mécanique a été effectué sous atmosphère d'argon (Ar) en utilisant un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7 équipé d'un flacon en acier trempé (80 ml) et de billes de diamètre de 15 mm également en acier trempé.

La vitesse de rotation du disque était de $\Omega = 400 \text{ tr / min}$. Le rapport massique billes/poudre était de 23: 1.

Pour éviter une augmentation excessive de la température, les temps de broyage de 30 minutes ont été alternés avec des périodes de repos égales. Les poudres ont été broyées pendant plusieurs périodes de temps; c'est-à-dire 0, 1, 3, 6, 24, 48 et 72 h.

III. 2. Caractérisation des poudres

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. Les changements de la morphologie des particules de poudres (modifications de la taille, de la forme des particules de poudres et leur distribution) ont été suivis par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse structurale et microstructurale a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX). Les mesures magnétiques ont été effectuées pour suivre quelques propriétés magnétiques.

III.2.1. Diffraction des rayons X

Cette analyse est effectuée systématiquement après chaque broyage afin de connaître la structure des matériaux obtenus.

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur un diffractomètre de type Philips XPert (figure III.2) de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) en utilisant la radiation $\text{Cu-K}\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$. Pour avoir un bon comptage lors de l'enregistrement des spectres DRX, nous avons choisi un pas angulaire : $2\theta = 0.02^\circ$ pour chaque incrément angulaire. Cette technique a permis entre autres, de déterminer les paramètres cristallins et de mettre en évidence les imperfections microstructurales.



Figure III.2 : Diffractomètre de type Philips X Pert

III.2.1.1. Affinement des diffractogrammes X (Méthode de Rietveld)

Les poudres broyées ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD), en utilisant un diffractomètre Philips X, Pert équipé d'une source de rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$).

Les paramètres structuraux et microstructuraux ont été déterminés à partir des raffinements de diffractogrammes XRD en utilisant le programme MAUD (version 2.55) basé sur la méthode de Rietveld [3]. En utilisant le raffinement de Rietveld et la méthode de Warren-Averbach [1, 2] dans le cadre du logiciel MAUD [3] nous pouvons obtenir une analyse détaillée des profils XRD et extraire des paramètres structuraux tels que la position atomique (x, y, z), la symétrie et le groupe d'espace. En outre, les paramètres microstructuraux peuvent être déterminés tels que les paramètres de réseau (a, b, c), la taille

moyenne des cristallites $\langle L \rangle$, les microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, le nombre moyen de couches compactées, les pourcentages de phase et les probabilités de défaut d'empilement (.SFP)

La méthode de Rietveld consiste à simuler un modèle cristallographique aussi proche que possible du modèle mesuré, qui dépend de fonctions analytiques pour caractériser la microstructure des poudres et déterminer $\langle L \rangle$, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et SFP.

La méthode de raffinement structural utilise la technique de minimisation des moindres carrés permettant d'approcher le modèle expérimental à partir d'un modèle structural. La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit:

$$M = \sum_i w_i \cdot (y_i - y_{ic})^2 \dots\dots\dots (1)$$

Où y_i et y_{ic} sont respectivement les intensités observées et calculées, w_i est le poids associé à l'intensité y_i . Pour les raffinements par la méthode des moindres carrés, w_i est pris égal à $1 / y_i$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution y_{ci} est obtenue par la combinaison de différentes contributions de Bragg et d'arrière-plans continus:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_k I_k \phi_k \dots\dots\dots (2)$$

Où I_k est l'intensité intégrée de la réflexion, ϕ_k est la fonction de forme du profil, et y_{bi} une fonction polynomiale ajustant l'arrière-plan.

L'intensité intégrée de la réflexion est calculée en fonction de certains paramètres structuraux et géométriques :

$$I = S_c |F_k|^2 m_k \frac{(L_p)}{(V_c)^2} \dots\dots\dots (3)$$

Où S_c est le facteur d'échelle, F_k est le facteur de structure incluant le facteur Debye-Waller et l'occupation du site, m_k est la multiplicité de (hkl) réflexion, L_p est le facteur de polarisation de Lorentz habituel et V_c est le volume cellulaire.

La fonction de forme du profil est le résultat de la convolution de l'élargissement instrumental et de l'échantillon:

$$\phi_k = \phi^S \otimes \phi^I \dots\dots\dots (4)$$

Où ϕ^S est l'élargissement de l'échantillon et ϕ^I est l'élargissement instrumental. Ce dernier peut être écrit comme suit:

$$\phi^I = S \otimes A \dots\dots\dots (5)$$

Où S et A sont, respectivement, les composantes symétriques et asymétriques du profil instrumental, déterminées pour la géométrie particulière du diffractomètre. La composante asymétrique est donnée par:

$$A = \exp[-a_s |2\theta - 2\theta_0| \tan(2\theta_0)] \dots \dots \dots (6)$$

Où a_s est le paramètre d'asymétrie et θ_0 l'angle de Bragg du pic $K\alpha_1$.

La fonction Pseudo-Voigt est définie comme la contribution d'un Lorentzien pur et d'un Gaussien pur (qui sera corrigé pour l'asymétrie des pics):

$$pV(2\theta_i) = \sum I_{nt} [\eta L(2\theta_i) + (1-\eta)G(2\theta_i)] \dots \dots \dots (7)$$

Où I_{nt} est le paramètre d'échelle de la fonction pV, η est la gaussianité des pics de rayons X, $L(2\theta_i)$ et $G(2\theta_i)$ sont des composantes Gaussiennes et Cauchyennes, respectivement:

$$G(2\theta_i) = I_0 \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\text{HWHM}} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (8)$$

$$L(2\theta_i) = I_0 \left[1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\text{HWHM}} \right)^2 \right]^{-n} \quad n=1; 1.5; 2 \dots \dots \dots (9)$$

Où $2\theta_0$ est la position du pic, I_0 est l'intensité du pic et HWHM est la demi-largeur à la moitié du maximum des réflexions.

Le HWHM est donné par la formule de Caglioti [32]:

$$FWHM = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W} \dots \dots \dots (10)$$

Où U, V et W sont des coefficients de polynôme quadratique ou les coefficients de Caglioti.

L'élargissement de l'échantillon ϕ^S est la convolution de l'élargissement due à la taille finie des cristallites $\langle L \rangle$, la microdéformation r.m.s $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et les défauts planaires exprimés en termes de probabilité de failles d'empilement (SFP):

$$SFP = [1.5(\alpha' + \alpha'') + \beta] \dots \dots \dots (11)$$

Où α' , α'' sont respectivement les failles de déformation intrinsèque et extrinsèque et β les failles jumelles.

Le modèle de Delft pour l'élargissement de l'échantillon (donne les largeurs intégrales pour les composantes gaussienne et lorentzienne):

$$\beta_G = 4 \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \tan \theta \dots \dots \dots (12)$$

$$\beta_L = \frac{\lambda}{L_{eff} \cos \theta} \dots \dots \dots (13)$$

L_{eff} est une taille efficace calculée à partir de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et λ est la longueur d'onde de rayonnement.

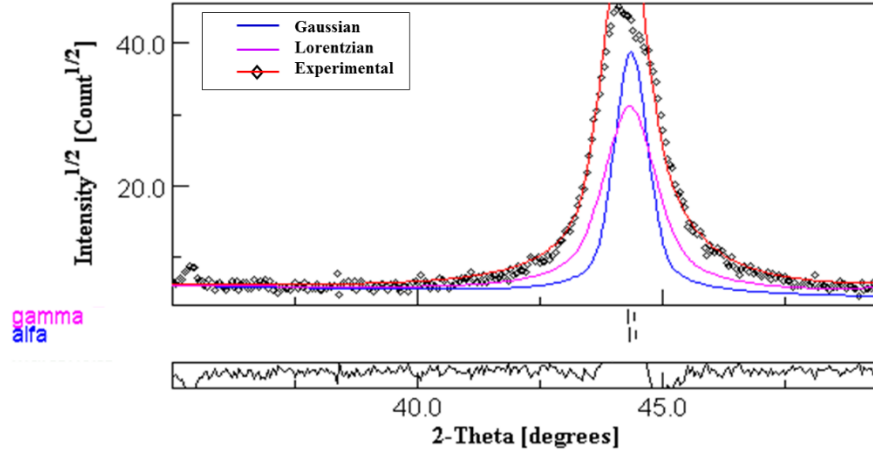


Figure III.3 : Illustration des fonctions de forme de pointe de Gauss et Lorentz

Le logiciel Maud est basé sur la méthode de Rietveld associée à une analyse de Fourier. L'analyse détaillée a été réalisée en considérant les coefficients de Fourier A_L , après les corrections de Stoke les coefficients de taille A_L^S et les coefficients de distorsion A_L^D , qui sont liés à A_L dans l'équation suivante:

$$A_L = A_L^D A_L^S \dots \dots \dots (14)$$

Ont été séparés du graphe logarithmique de A_L avec la racine carrée de la somme quadratique des indices de Miller h_0^2 où [4]:

$$h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2 \dots \dots \dots (15)$$

Les réflexions affectées par les fautes d'empilement correspondent à des pics satisfaisant les conditions:

$$h + k + l \neq 3n \dots \dots \dots (16) \quad (n \text{ est un entier}) \text{ pour une structure CFC}$$

$$h - k \neq 3n \dots \dots \dots (17) \quad (l \text{ pair ou impair}) \text{ pour une structure HcP.}$$

Les paramètres microstructuraux comme la taille effective, L_{eff} et la microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ sont respectivement liées à la pente initiale de A_L^S avec L et à la pente de $\log A_L$ avec h_0^2 :

$$-(dA_L^S / dL)_{L \rightarrow 0} = 1 / L_{eff} \dots \dots \dots (18)$$

$$A_L^D = \exp(-2\pi^2 L^2 \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} h_0^2 / a^2) \dots \dots \dots (19)$$

Où L désigne une longueur normale aux plans réfléchissants.

Le SFP comme α' intrinsèque, extrinsèque α'' et la probabilité de double défaut de déformation β ont été évalués par la relation suivante:

$$\frac{1}{L_{eff}} = \frac{1}{L} + \frac{1.5(\alpha' + \alpha'') + \beta}{ah_0(u+b)} \sum_b |\pm L_0| \dots\dots\dots (20)$$

Où a est le paramètre de maille, u non élargi par défaut, b le nombre de réflexions élargies et L_0 est la troisième coordonnée remplaçant (hkl) indices ($L_0 = h + k + l$) [4].

L'asymétrie maximale est obtenue en mesurant la valeur de densité de chaque côté du pic à deux positions qui sont équidistantes du centre du pic (y_1 et y_2) et dérivées de la déformation extrinsèque et des probabilités de failles jumelles (figure III.4). L'expression mathématique de l'asymétrie est évaluée comme suit:

$$y_2 - y_1 = \frac{2A(4.5\alpha'' + \beta)}{c_2 x_2 \sqrt{3}\pi(u+b)} \sum (\pm) \frac{L_0}{|L_0|} \dots\dots\dots (21)$$

Où le coefficient c_2 dépend de la position de crête $2\theta_0$

$$c_2 = 1 + \left\{ \frac{\lambda}{4\pi L_{eff} [\sin(\theta_0 - x_2) - \sin \theta_0]} \right\}^2 \dots\dots\dots (22)$$

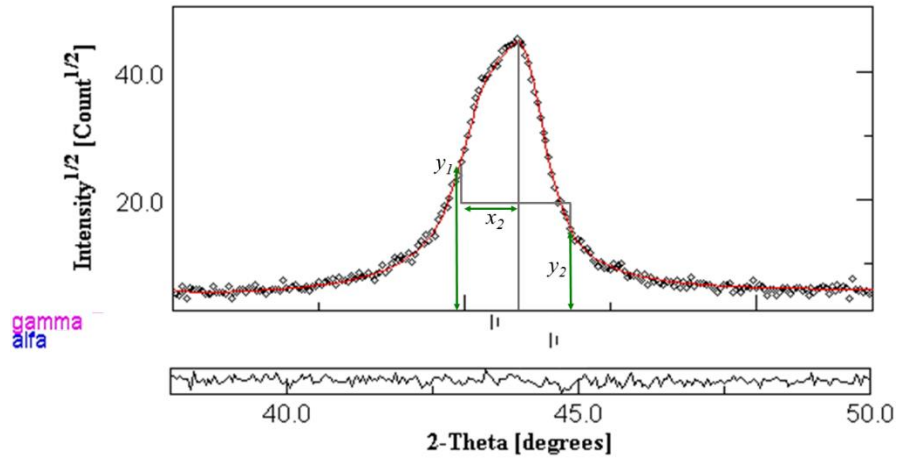


Figure III.4: Schéma illustrant le pic asymétrique de Bragg

Où A est l'aire du pic, y_1 est l'intensité maximale de l'angle de diffraction ($\theta_0 + x_2$), et θ_0 est le centre du profil complètement symétrique [3].

Le décalage de pic peut être écrit, en termes de probabilité de failles de déformation intrinsèque et extrinsèque, comme suit [4]:

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}(\alpha' + \alpha'') \tan \theta}{\pi^2 h_0^2 (u+b)} \sum_b (\pm L_0) \dots\dots\dots (23)$$

A partir des valeurs des paramètres du réseau, de la taille des cristallites et des micro déformations, la densité de dislocations (ρ) peut être calculée en utilisant les formules suivantes:

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle B_v} \dots\dots\dots (24)$$

Où B_v est le vecteur de Burgers, qui est égal à $a\sqrt{6} / 3$ de la structure hexagonale compact (HCP) et $a\sqrt{2} / 2$ pour la structure cubique à faces centrées (FCC).

Le profil calculé fournit des facteurs d'échelle pour chaque phase afin de correspondre à l'intensité du modèle observé. Ces facteurs d'échelle sont liés aux fractions de poids relatives respectives par l'équation [5]:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n S_k(ZMV)_k} \dots\dots\dots (26)$$

où Z est le nombre d'unités de formule dans la cellule unitaire, M est la masse moléculaire de l'unité de formule, V est le volume de cellule unitaire, S est le facteur d'échelle de Rietveld et W_i est la fraction pondérale de la phase i ; l'indice "k" dans la sommation couvrant toutes les phases incluses dans le modèle [5]. La procédure standard consiste à déterminer la fraction amorphe par la méthode standard interne. L'amorphe est obtenu comme complément de l'une des quantités totales des phases cristallines [3]. Le pourcentage en poids de la phase amorphe dans un échantillon peut être donné par la relation (figure III.5)[6]:

$$W_a = \frac{1}{1-W_s} \left(1 - \frac{W_s}{W_R} \right) \dots\dots\dots (27)$$

Lorsque W_a est la fraction amorphe, W_s est la fraction étalon interne pondérée et W_R est la fraction raffinée de l'étalon interne.

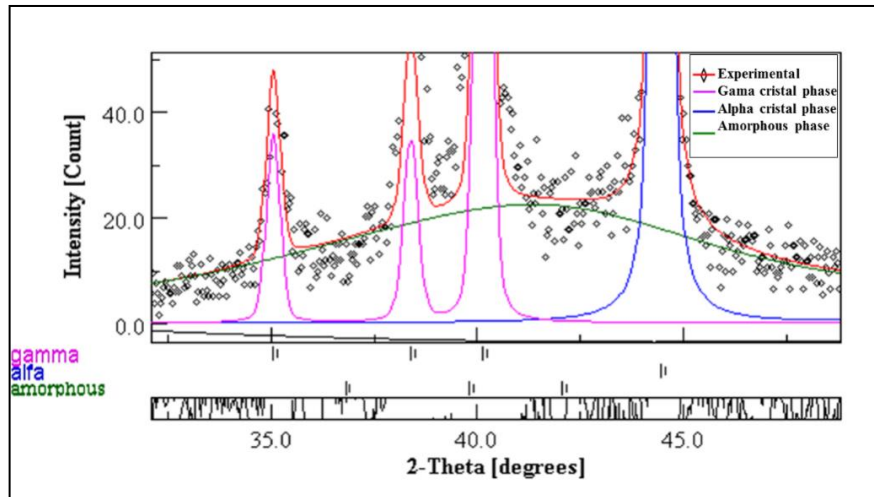


Figure III.5 : Contribution des phases cristallines et amorphes dans un diffractogramme DRX

Après ajustement des paramètres de l'instrument, les positions des pics sont corrigées par affinements successifs pour éliminer les erreurs systématiques en prenant en compte les erreurs du décalage angulaire ($\Delta 2\theta$) et le déplacement de l'échantillon.

L'arrière-plan est ajusté par un polynôme de degré (2 à 5), pour le premier temps de broyage.

D'autre part, pour des temps de broyage plus longs, l'augmentation de l'intensité du fond nécessite l'utilisation de polynômes de degré supérieur.

Ensuite, les paramètres de la structure cristalline sont affinés, à savoir les paramètres cristallins, les positions atomiques, le facteur de Debye-Waller et le pourcentage de phases. Dans la dernière étape, nous procédons à l'affinement de la taille des cristallites $\langle L \rangle$, des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et de la probabilité des trois types de défauts plans α' , α'' et β .

Pour évaluer le raffinement, plusieurs facteurs ont été introduits afin de connaître l'accord entre les modèles calculés et observés [5].

La minimisation a été effectuée en utilisant le paramètre d'indice de fiabilité R_{wp} (erreur résiduelle pondérée) et R_{exp} (l'erreur attendue) définie par [7]:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N y_i(2\theta_i)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (28)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N y_i(2\theta_i)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (29)$$

Où N et P sont le nombre de points expérimentaux et le nombre de paramètres d'ajustement, respectivement.

Il est possible de calculer un paramètre statistique, qui doit tendre vers l'unité pour un raffinement réussi, la qualité d'ajustement " χ^2 " étant définie comme le rapport entre R_{wp} et R_{exp} :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \dots\dots\dots (30)$$

Les raffinements de profil continuent jusqu'à ce que la convergence soit atteinte; la valeur du facteur de qualité χ^2 (GOF) approchant un.

III.2.2. Microscope électronique à balayage

Les changements dans la morphologie des particules de poudre (changements de taille et de forme des particules de poudre et leur distribution) ont été déterminés par microscopie électronique à balayage (M) en utilisant un microscope Zeiss DSM 960A (figure III. 6) fonctionnant à une tension de 20 kV.

Le MEB est un outil d'observation morphologique qui consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 20 kV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer, suivant deux directions, la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran dont le balayage est synchrone de celui du faisceau. Le signal détecté est produit par certains électrons qui ont interagi avec la matière. Ceci permet, en sélectionnant les différents types d'électrons, d'obtenir soit une image du contraste topographique (électrons secondaires), soit de visualiser le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon.



Figure III.6 : Le Microscope Electronique à Balayage, MEB

III.2.3. Mesures magnétiques

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie, nous avons réalisé des mesures magnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » model 3900 (figure III.7) au centre de la nanotechnologie, Université de Bahrein. Cette étude est en fait liée à une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode d'élaboration.

Ses principales caractéristiques sont :

- Résolution : $5 \times 10^{-7} \text{ A.m}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ uem}$)
- Gamme de champs magnétiques appliqués : $\pm 10,8 \text{ T}$
- Gamme de températures : 1,5 K à 300 K
- Stabilité de la température : 0,01 K
- Précision sur la température : $dT = (0,200 \pm 0,002) \text{ T}$ (en kelvins).

Cet appareil, au fonctionnement entièrement automatique, est piloté par ordinateur. Il se compose d'un cryostat isolé thermiquement à l'aide d'un isolant à base d'aluminium. La régulation numérique de la température se fait par le biais d'un thermomètre en carbone en couche mince non magnéto-résistant, alimenté par une tension constante par la méthode des quatre fils ; il permet de réguler et de mesurer la température dans la gamme 1,5 K – 300 K avec une stabilité de 0,01 K. Le système de variation thermique est à flux d'hélium gazeux.

Le principe de mesure est qu'un échantillon de volume V et de moment magnétique m , est déplacé du centre d'une bobine de mesure au centre d'une deuxième. La variation du flux dû au déplacement de l'échantillon va engendrer une force électromotrice, qui après intégration, sera proportionnelle à l'aimantation.

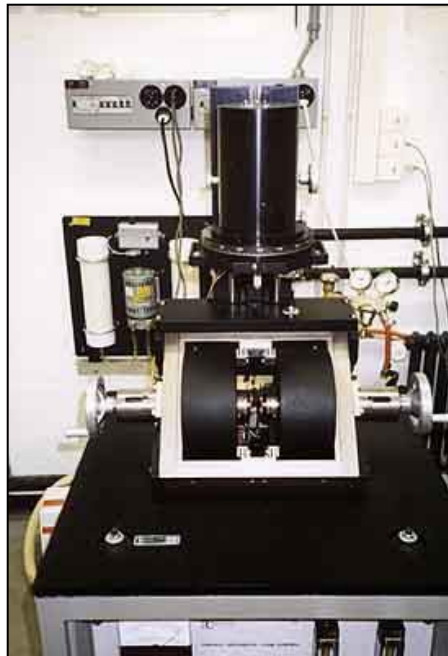


Figure III.7 : Mesures magnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » model 3900.

References :

- [1] Rietveld, HM.: J Appl Crystallogr 2:65–71 (1969).
- [2] Warren, BE., Averbach, BL.: J Appl Phys 21: 595–9 (1950).
- [3] Bortolotti, M., Lutterotti, L., Pepponi, G.: Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. (2017).
- [4] Warren, B.E., Averbach, B.L.: The Effect of ColdWork Distortion on XRay Patterns
The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns *. 595, (1950).
- [5] Hill, R. J.: Powder Diffract., 6 74–77 (1991).
- [6] Amini, R., M. J. Hadianfard., Salahinejad, E., Marasi, M., Sritharan, T.: J Mater Sci
44:136–148 (2009).
- [7] Dutta, H., Sen, A., Bhattacharjee, J., Pradhan, SK.: J Alloys Compd 493:666–71
(2010).

Chapitre 4

Procédure expérimentale

Nous nous proposons dans ce chapitre les résultats et discussions des technique de rayon x, le MEB et l'étude magnétique (VSM).

IV.1. Etude morphologique et microstructurale

IV.1.1. Morphologie des particules de poudres

L'évolution de la morphologie des particules de poudres (la taille, forme des particules et leur distribution) en fonction du temps de broyage ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les mesures de la composition chimique des poudres pour les différents temps de broyage ont été déterminées par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) à 20 kV.

IV .1.1.1. Morphologie des éléments purs

Avant broyage, les particules de Ni, de taille variant de 2 à 110 μm (figure IV.1), se caractérisent par des contours irréguliers. Il faut noter que les particules de Ni sont de tailles plus petites que celles des particules de Ti (20 - 250 μm) (Figure IV.2).

On note également l'existence d'agglomérats, représentant le regroupement de plusieurs particules fines en raison de la méthode de préparation. Les échantillons contiennent aussi des filaments blancs qui peuvent provenir des chutes du tablier ou des fils composants de l'adhésif de protection du carbone utilisé comme support des échantillons.

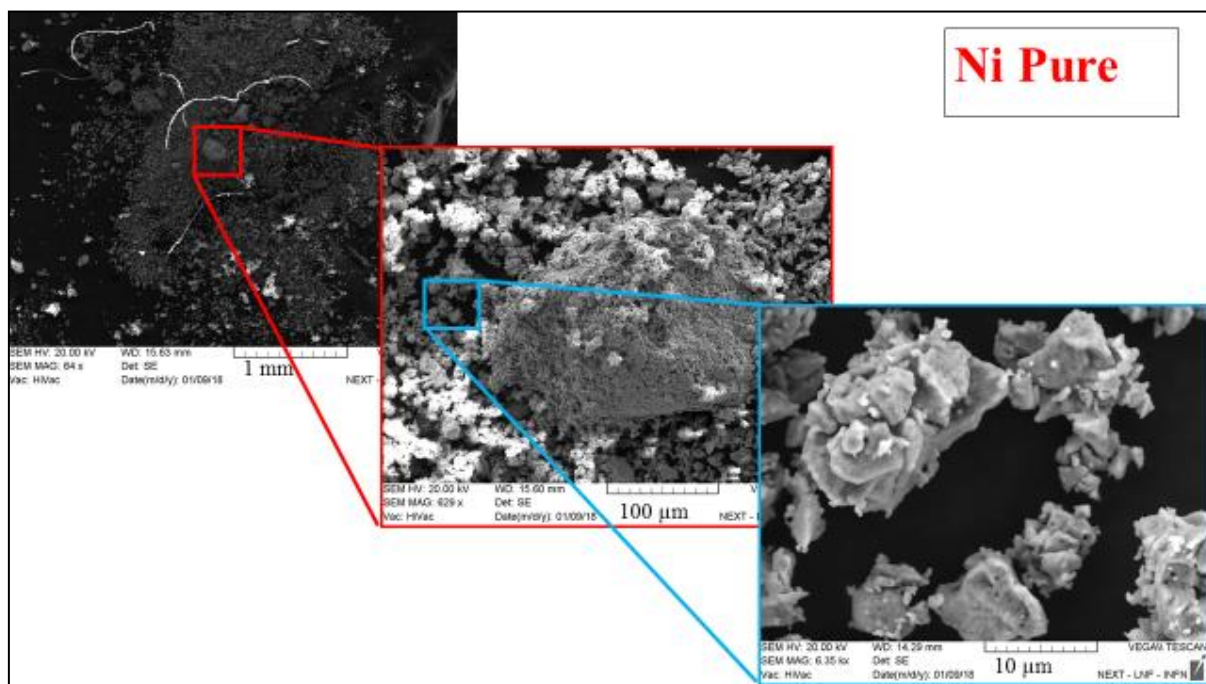


Figure IV.1 : Morphologie initiale des poudres pures de Ni (1mm, 100 μm et 10 μm)

L'image de la figure IV.2 représente la morphologie de la poudre de titane, comme nous l'avons mentionné précédemment, les dimensions des particules sont comprises entre 20 et 250 μm , et nous notons qu'il existe deux types de particules, dont la majorité se caractérise par des contours irréguliers, et entremêlées et de forme arrondie [1].

Le deuxième type de particules (minoritaire) ont la forme de cubes (cristaux) et peut représenter la structure cubique centrée (c.c.); c'est le Titane bêta ($\beta\text{-Ti}$) qui existe aux températures élevées (instable) et ne peut être détecté par l'analyse des rayons X du fait de sa faible quantité.

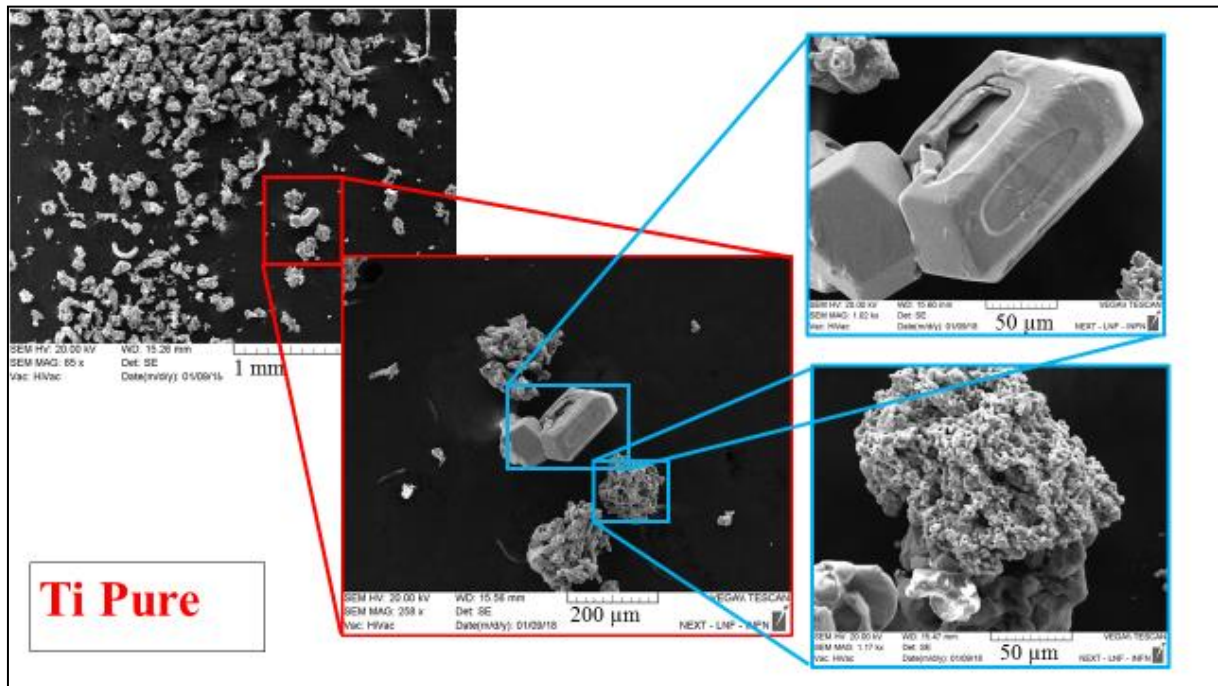


Figure IV.2 : Morphologie initiale des poudres pures de Ti (1mm, 200 μm et 50 μm)

IV .3.1.2. Morphologie des poudres broyées :

L'évolution de la forme morphologique et la répartition granulométrique correspondante des poudres obtenues après 1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72 h de temps de broyage est présentée dans la figure IV.3.

Les changements morphologiques des particules de poudre $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ survenant lors du broyage mécanique du mélange de départ de f.c.c.-Ni et de h.c.p.-Ti peuvent être liés à la différence entre les propriétés mécaniques des métaux.

On peut observer que les changements morphologiques sont déjà importants juste après 1 h de broyage (Figure IV.3, 4 et 5).

Les particules sont aplaties par la déformation plastique provoquée par les forces progressives induites par les contacts bille-poudre-bille et bille-poudre-jarre. Cela est également dû au fait que Ni et Ti sont des matériaux ductiles, ce qui conduit à augmenter la taille des particules en plus de quelques petites particules produites [2].

Avec la progression du broyage, où l'on observe à la fois la dominance de la fracturation sur le soudage et l'augmentation de la quantité de phase amorphe, la fragilité des poudres augmente. La taille des particules est sensiblement réduite, et leur morphologie équiaxiale sphérique croissante.

Après un certain temps de broyage, un équilibre est atteint entre la vitesse de soudage, qui tend à augmenter la taille moyenne des particules, et la vitesse de fracturation, qui tend à diminuer la taille moyenne des particules [3].

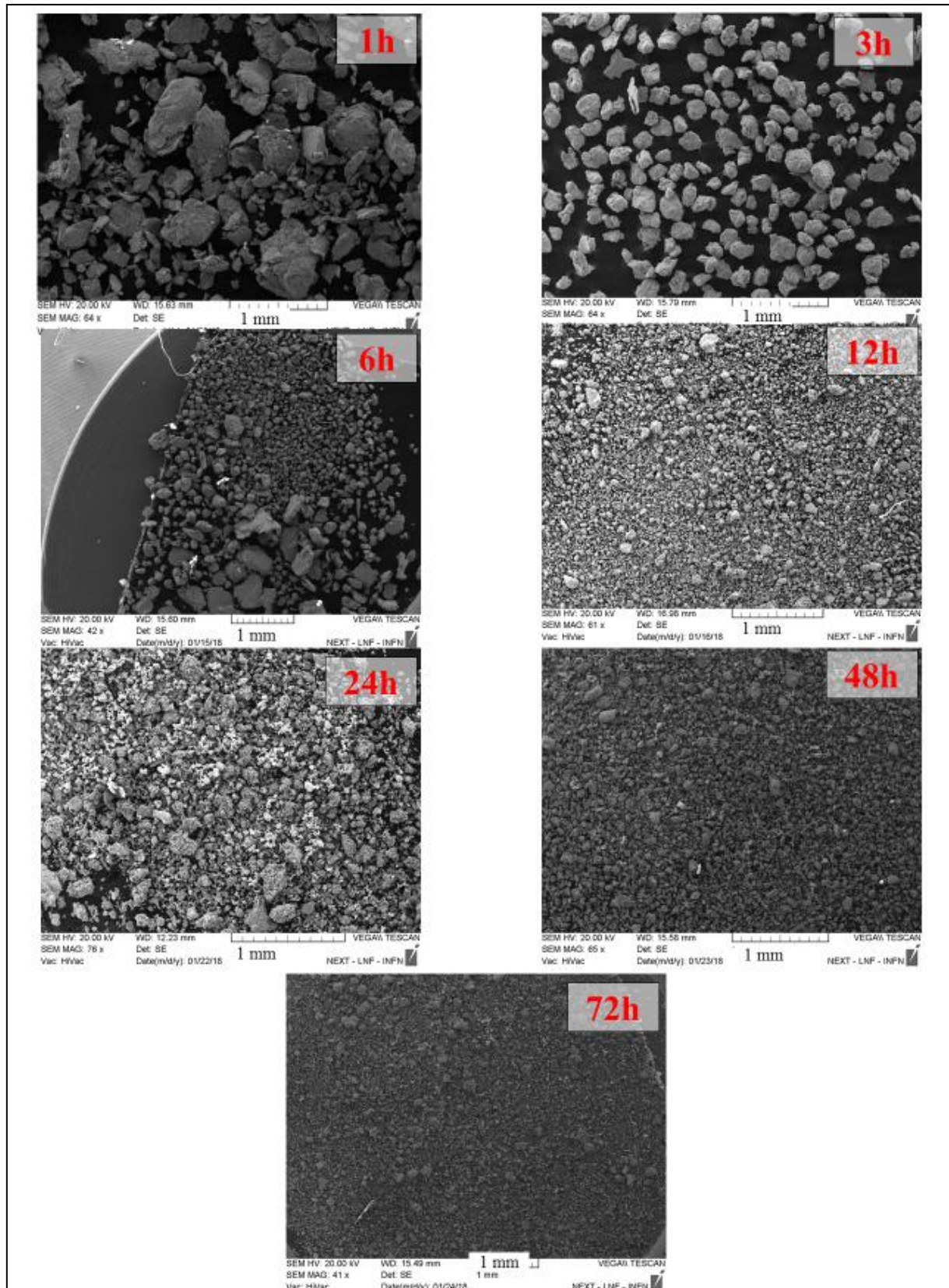


Figure IV.3 : Morphologies des poudres $Ni_{50}Ti_{50}$ pour différents temps de broyage : 1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72h.

On a observé une structure rugueuse typique de plaques feuilletées pour la poudre broyée pendant 1 heure (Figure IV.4), On remarque, une structure « lamellaire », constituée de couches alternées de Ni et de Ti.

Nous nous sommes concentrés sur une particule avec un grossissement 50 et 10 μm , qui a montré de nombreux phénomènes, tels que l'adhérence des couches, la fracturation et la fissuration, avec l'existence de trous de 0,5 à 1 μm et de petites particules de mêmes dimensions qui peuvent appartenir à ces trous [5].

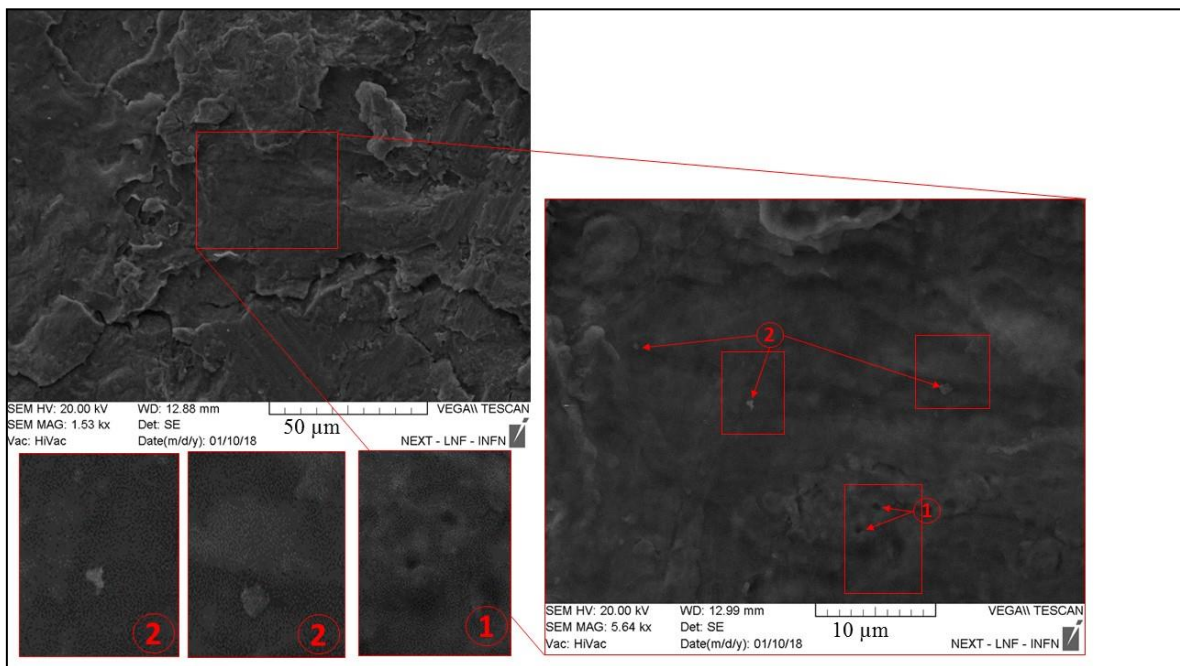


Figure IV.4 : Morphologie d'une particule de poudre après 1h de broyage.

On peut remarquer que les poudres broyées pendant 1 heure (Figure IV.5) présentent des particules de l'ordre nanométrique entre 145 et 536 nm.

La figure IV.5 montre les interfaces de soudage qui ne sont pas parfaitement collées à cause de la rugosité des surfaces des particules. Les atomes ou les nanoparticules peuvent y diffuser pour former des joints parfaitement collés [4].

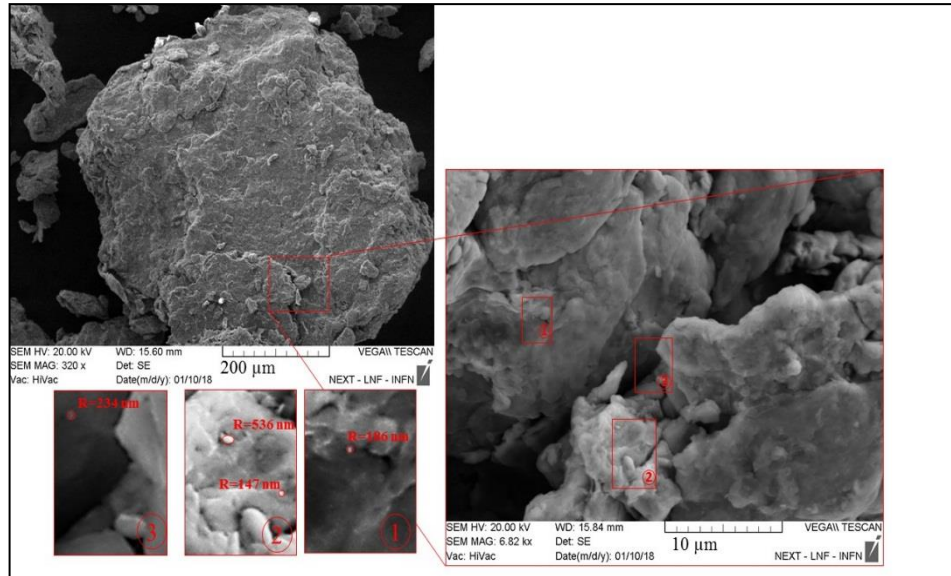


Figure IV.5 :Morphologie des poudres après 1h de broyage : interfaces de soudage qui ne sont pas parfaitement collées et apparition de nanoparticules.

Après 3h de broyage on peut remarquer aussi la présence des nanoparticules (de 76nm à 465nm) et la formation de microfissures ($\sim 5\mu\text{m}$) (Figure IV.6). Ces dernières peuvent être introduites soit par le mécanisme de fracture ou par le mouvement de dislocations.

En raison de la formation de microfissures, l'énergie interne augmente avec l'augmentation de l'énergie de surface [4]. Pour minimiser leur énergie interne, les atomes ou les nanoparticules diffusent à travers la surface des microfissures pour les combler (Figure IV.6.). Comme le processus de diffusion est accompagné par la réduction de l'aire de la surface, la force motrice est réduite lorsque les microfissures sont comblées par les atomes ou les nanoparticules diffusées.

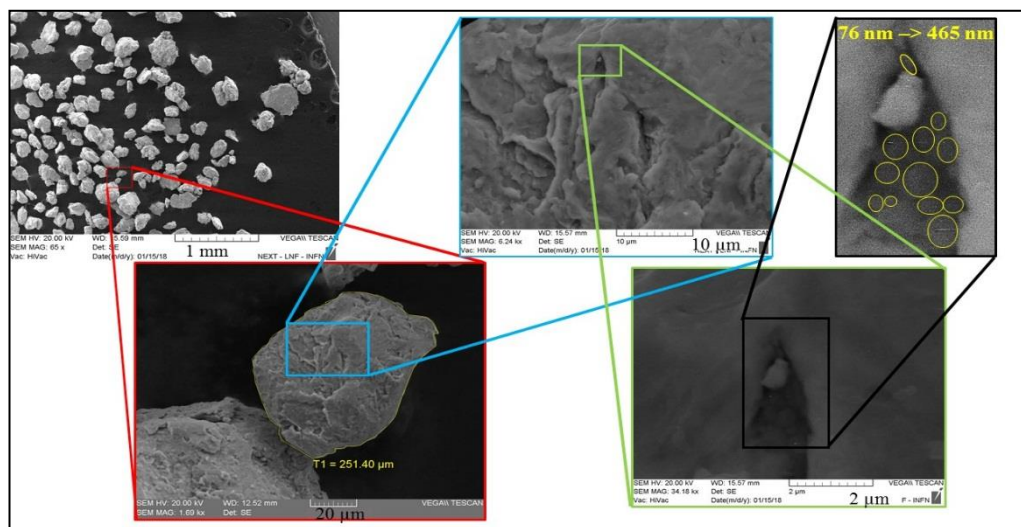


Figure IV.6 : Morphologie des poudres après 3h de broyage :présence de nanoparticules et formation de microfissures.

La figure IV.7 montre, après 3h de broyage, les deux phénomènes de la fracturation intensive (Figure IV.7 (a)) et du soudage à froid (Figure IV.7 (b)), dus à des collisions répétées (billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi du bol) [5].

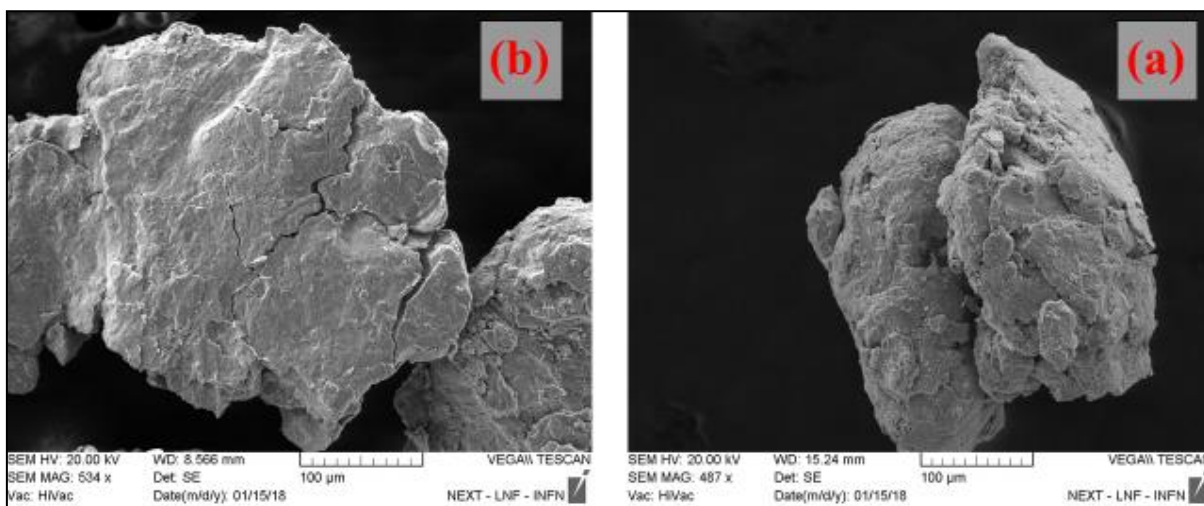


Figure IV. 7 : Micrographie au MEB des poudres ($Ni_{50}Ti_{50}$) montrant le soudage à froid (a) et la fracture (b) après 3h de broyage.

Après 6 heures de broyage, on note la présence de différents types de particules. La figure IV.8 (a) montrant le phénomène le soudage à froid (sandwich) qui montre la formation de couches minces des éléments initiaux. On trouve également des particules qui apparaissent avec des facettes de différents angles (dont la taille est inférieure à 100 μm) et dont les extrémités pointues peuvent être cristallisées et vont augmenter en nombre avec la progression du broyage (Figure IV.8 (b)). Cette figure montre des particules fracturées qui résultent des chocs entre billes-poudre-billes et billes-poudre-bol, ce qui peut être la raison de la production de petites particules cristallines au fur et à mesure de la progression du broyage. Ceci explique aussi l'apparition d'un autre type de particules, en agglomérats de petites particules (Figure IV.8(c)).

Les mêmes observations sont à signaler après 12 heures de broyage.

Il est à noter que ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX qui montrent que la quantité de phases cristallines de la martensite et de l'austénite qui commence à apparaître et à augmenter à partir de 12 heures de broyage (Figure IV.28). On peut expliquer le manque du taux de cristaux, représenté par l'absence de pics, après 6 heures de broyage dans les résultats de DRX par leur quantité résultante très petite par rapport à la masse totale de l'échantillon (Figure IV.27 (c)).

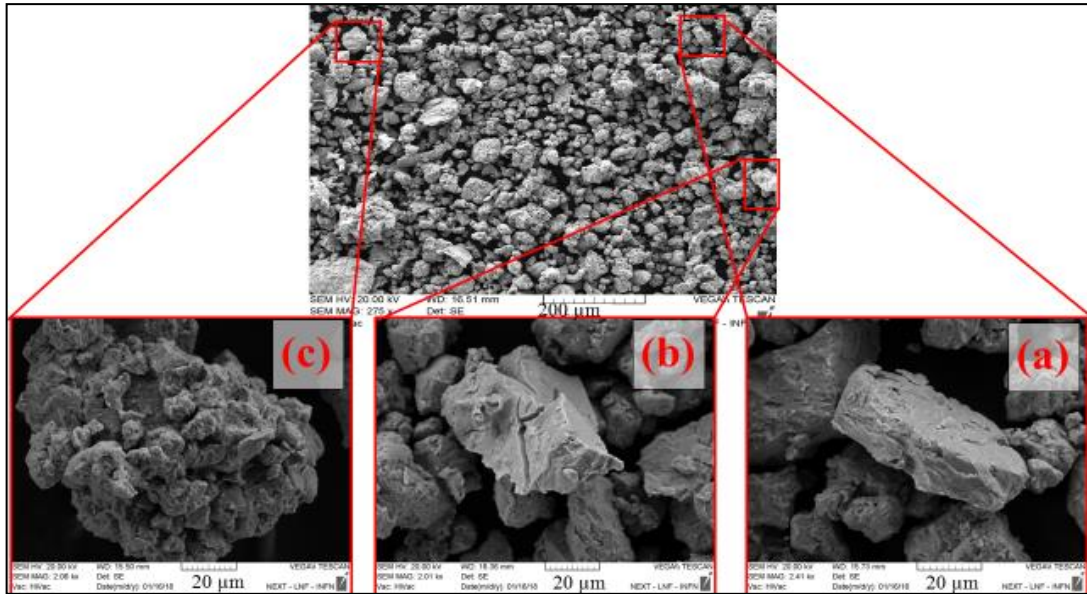


Figure IV.8 : Morphologie des particules des poudres après 6h de broyage : (a) le phénomène de soudage à froid (b) particule cristalline fracturée et (c) agglomérats de petites particules.

Après 24 heures de broyage (Figure IV.9), on observe que les particules broyées deviennent plus petites et qu'il y a de très fines particules à la surface des agrégats et qui sont principalement placés dans les fissures résultant du broyage continu de la poudre.

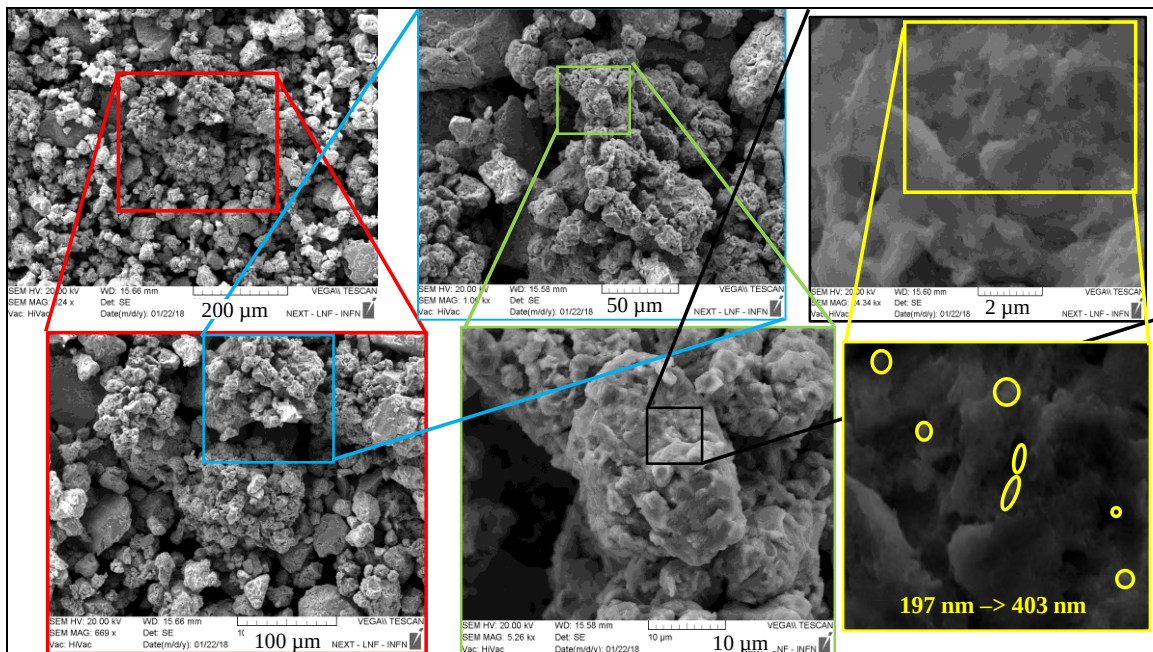


Figure IV.9 : Morphologie des particules des poudres broyées après 24h de broyage montrant la présence de l'agglomération de très fines particules.

Après 48 heures de broyage (Figure IV.10), de grands agglomérats de particules très fines ont été observés, ces particules étant plus fines et plus petites pour des temps de broyage plus longs [3].

Ces résultats montrent qu'après 48 heures de broyage, nous produisons de très petits agglomérats par rapport au temps qui l'a précédé, et leurs particules sont plus petites, plus homogènes que les agglomérats obtenus aux temps de broyage précédents.

Pour les deux temps de broyage 48h (Figure IV.10) et 72 h (Figure IV.11 et 12), nous observons un très grand nombre de très fines particules de forme sphérique, pas plus de 2 μm , et aussi beaucoup de nanoparticules par rapport aux temps des broyages précédents.

Les particules formant les agglomérats à 72h sont plus petites que celles obtenues à 48h.

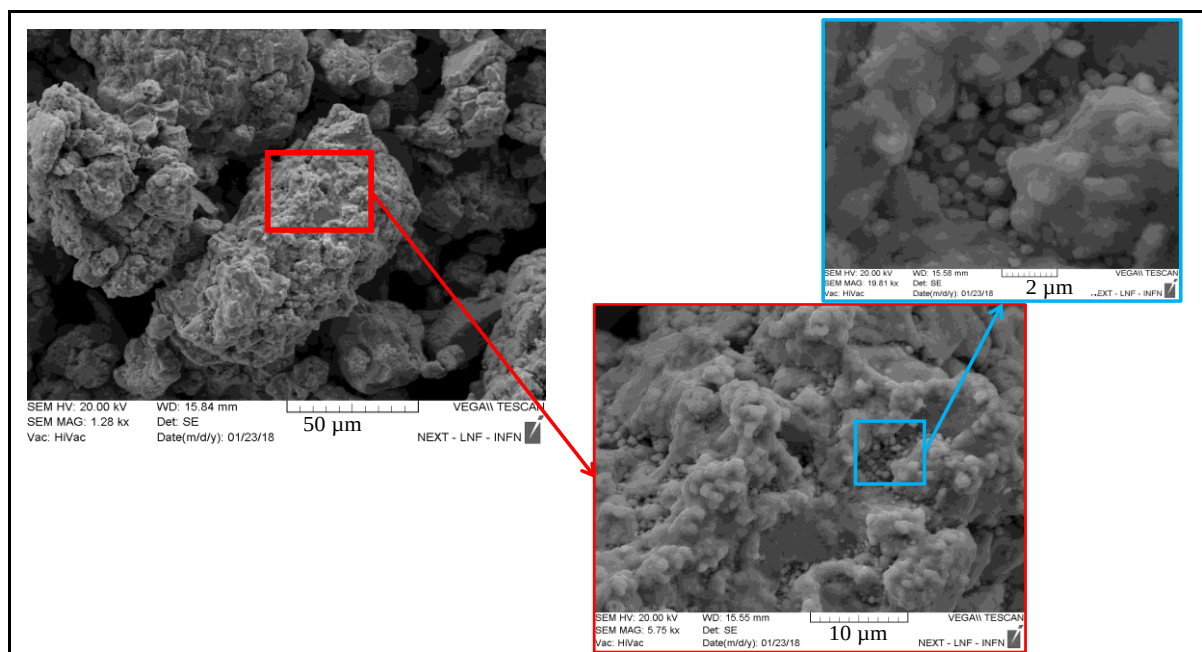


Figure IV.10 :Morphologie des particules des poudres broyées après 48h de broyage présentant l'agglomération de très fines particules.

La Figure IV.11 montre l'apparition et l'augmentation du nombre des particules cristallines après 72 h de broyage, et comme nous l'avons expliqué précédemment, on observe un grand nombre de particules qui apparaissent sous forme cristalline et ceci par rapport aux résultats obtenus dans les premiers temps de broyage, ce qui confirme les résultats de DRX (Figure IV.30 (g)).

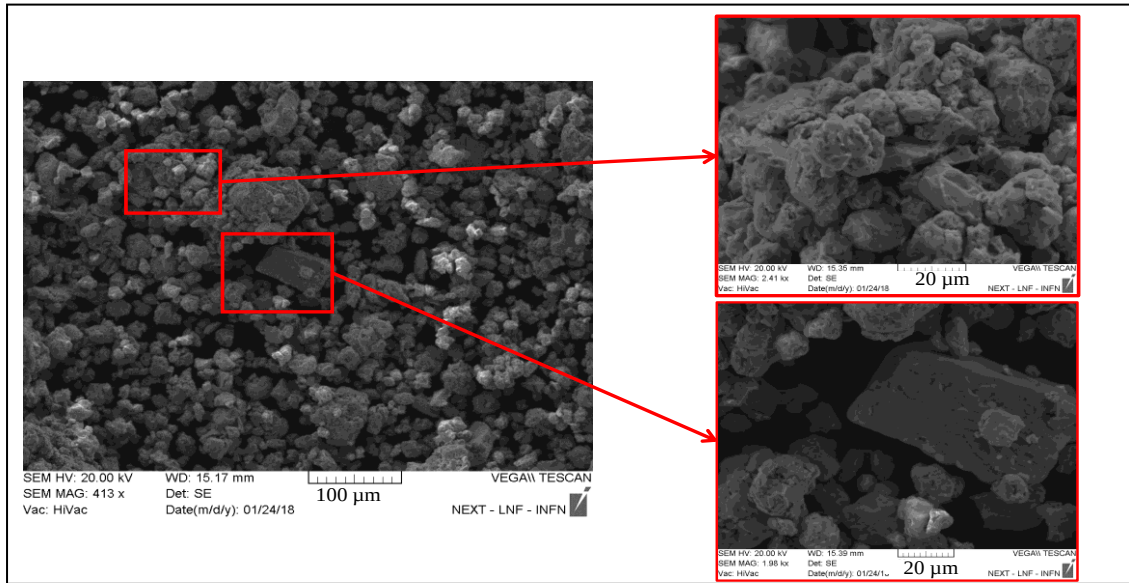


Figure IV.11 : Apparition d'un nombre important de particules cristallines après 72 h de broyage.

Les plus petites particules (Figure IV.12) peuvent résister à la déformation sans se fracturer et ont tendance à être soudées en de plus gros morceaux, formant ainsi avec ces particules très fines des agglomérats plus gros avec une taille intermédiaire [2].

Lors du phénomène soudage pendant la période de 72 heures nous observons une collection de nanoparticules de formes circulaires et longitudinales (Figure IV.12), dues à la diffusion des atomes ou des nanoparticules à travers la surface des microfissures.

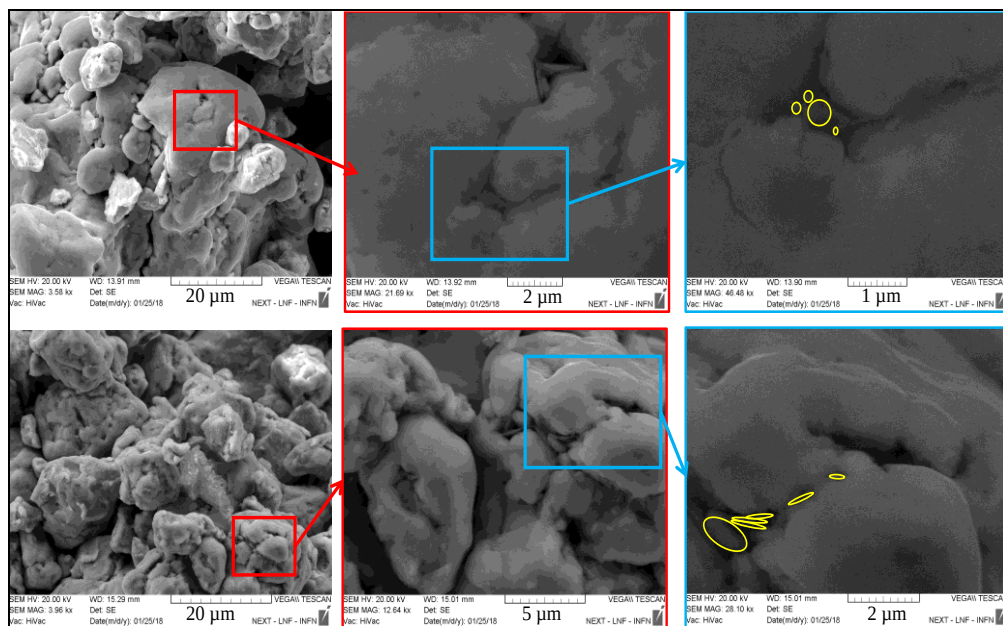


Figure IV.12: Phénomène de soudage et présence de microfissures après 72 h de broyage.

IV.1.2. Analyse de la composition chimique par EDX

L'objectif principal de cette partie est de s'assurer qu'une distribution homogène des éléments Ni et Ti était obtenue après broyage. Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules de poudre varie peu d'un échantillon à l'autre.

Cette partie montre aussi les spectres de cartographie pour les éléments Ni et Ti et aussi les éléments qui peuvent apparaître en raison de la contamination par les outils de broyage comme le Fe, O, Si, Cr et C, dans le système $Ni_{50}Ti_{50}$ pour les poudres obtenues après 1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72 h de temps de broyage.

Après 1h de broyage (Figure IV.13), nous avons analysé les différents éléments et ceci est basé sur les résultats de la recherche automatique incluse dans le programme d'analyse du microscope à balayage MEB.

On peut noter la présence de Ni et de Ti, qui sont principalement localisés sur les particules de poudre analysées alors que les éléments O et C sont situés principalement sur le ruban adhésif de carbone, qui est utilisé pour fixer les échantillons. Nous retrouvons les éléments Cu et Al placés sur le porte-échantillon.

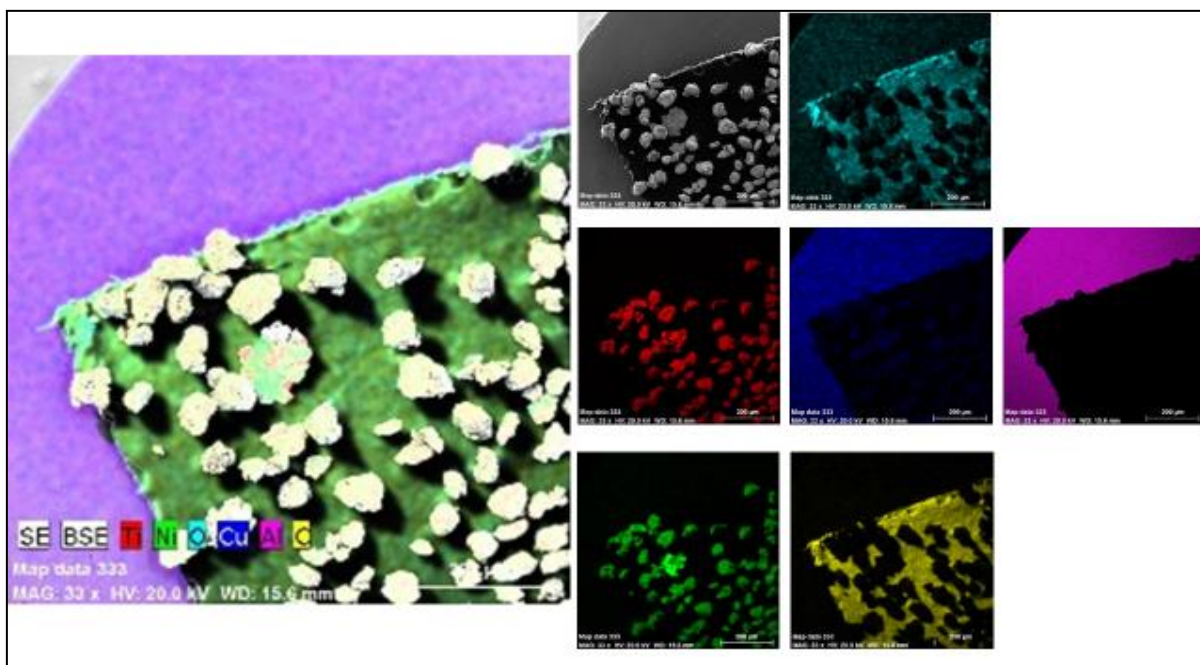


Figure IV.13 : Cartographie de la distribution des éléments de poudre $Ni_{50}Ti_{50}$ après 1h de broyage.

Après 3h de broyage, la distribution des éléments Ti, Ni et O sur les grains de poudre est présentée sur la figure IV.14. On peut y voir que les particules plates ont une distribution irrégulière de Ni et Ti sur certaines particules alors qu'elle apparaît plus uniforme dans d'autres particules.

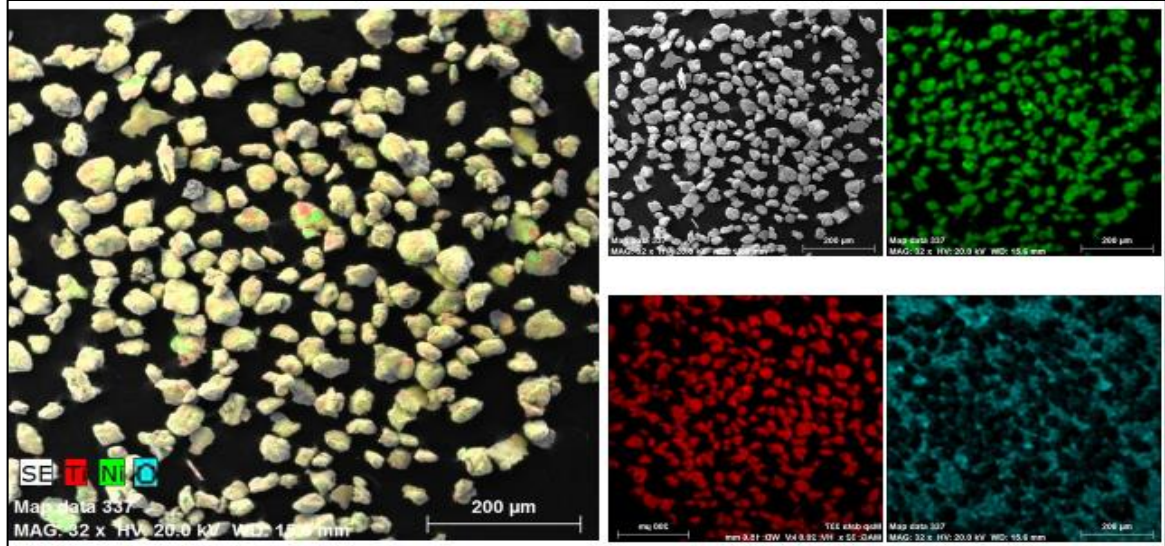


Figure IV.14 : Cartographie de la distribution des éléments de poudre $Ni_{50}Ti_{50}$ après 3h de broyage.

La figure IV.15 présente la cartographie du phénomène de fracture et/ou de soudage d'un groupe de petites particules et montre également que la distribution du Ni et Ti est relativement homogène mais avec l'existence claire de clusters de chacun de ces éléments. La présence de l'oxygène est principalement due à l'adhésif de carbone.

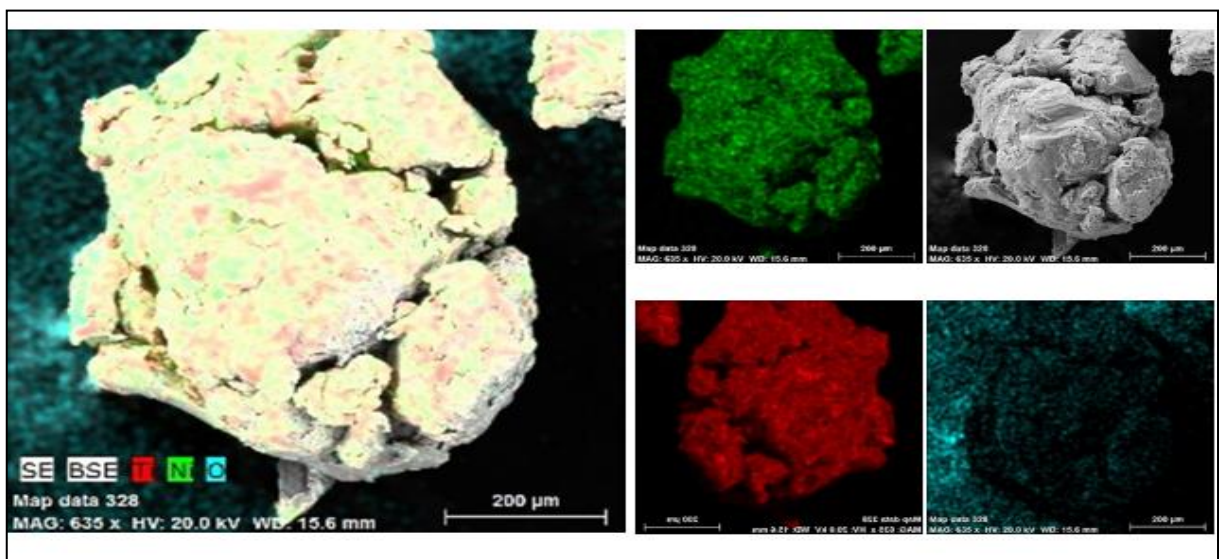


Figure IV.15 : Cartographie de la distribution des éléments sur une particule après 3h de broyage.

En se concentrant sur un autre type de particules ($\sim 400\mu\text{m}$) de la poudre broyée à 3 heures (Figure IV.16), on observe qu'il y a une inhomogénéité de la distribution du Ni et Ti et aussi la présence de très petites quantité d'oxygène sur la particule .

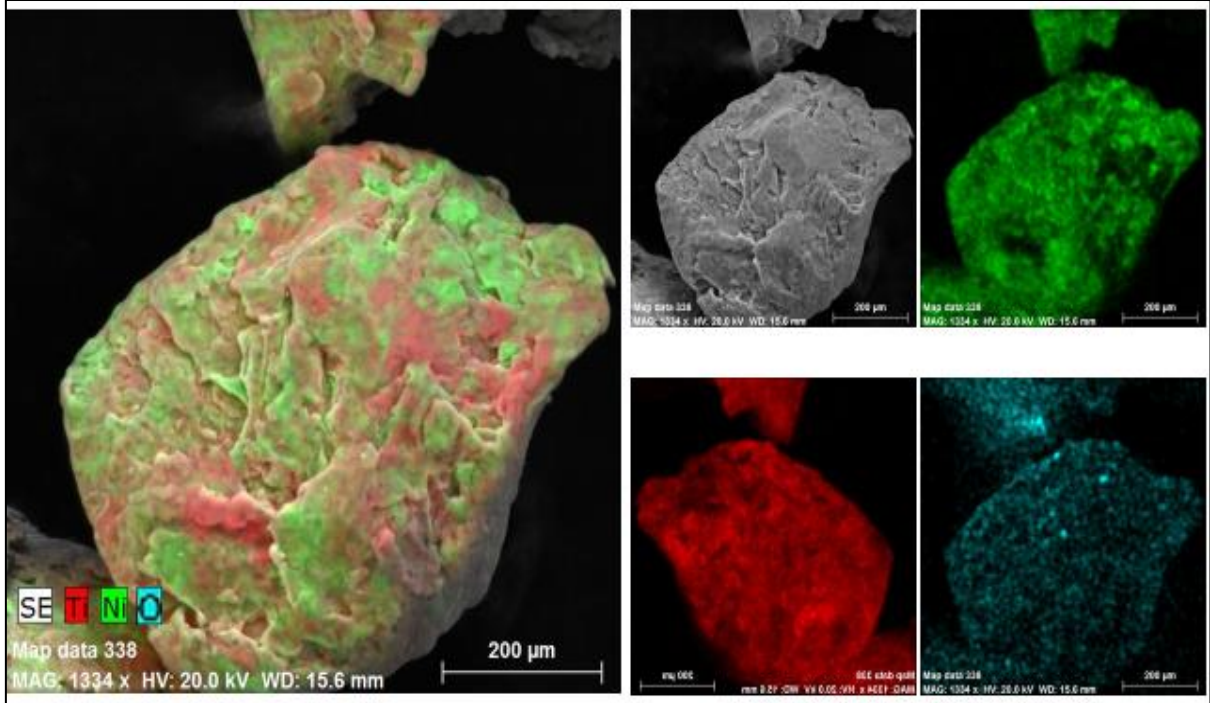


Figure IV.16 : Cartographie de la distribution des éléments sur un autre type de particules après 3h de broyage.

Après 6 heures de broyage, commence l'apparition de particules cristallines, la Figure IV.17 montre la distribution des éléments sur l'une de ces particules.

Nous notons que la distribution des éléments est largement plus cohérente par rapport aux autres particules qui ont été analysées pour les précédents temps de broyage.

Il est important de noter que la proportion de Fe augmente également, qui est principalement causée par la contamination durant le broyage par les billes et la jarre. Les particules de Fe s'accumulent en groupes, d'environ $45\mu\text{m}$.

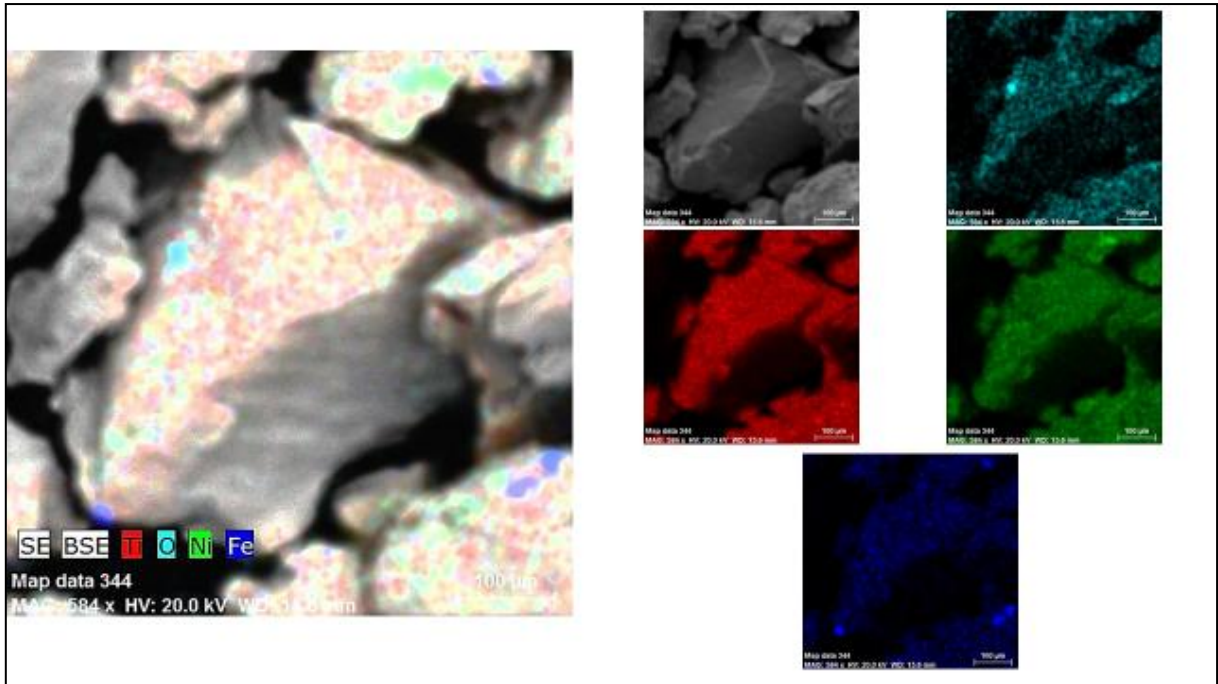


Figure IV.17 : Cartographie de la distribution des éléments sur une particule cristalline après 6h de broyage.

Après 12 heures de broyage (Figure IV.18), la distribution du Ni et Ti sur les particules de poudre devient encore plus cohérente. La quantité d'O et de Fe est augmentée comme indiqué dans la cartographie de chacun d'entre eux et possède une taille d'environ 10 µm. [7].

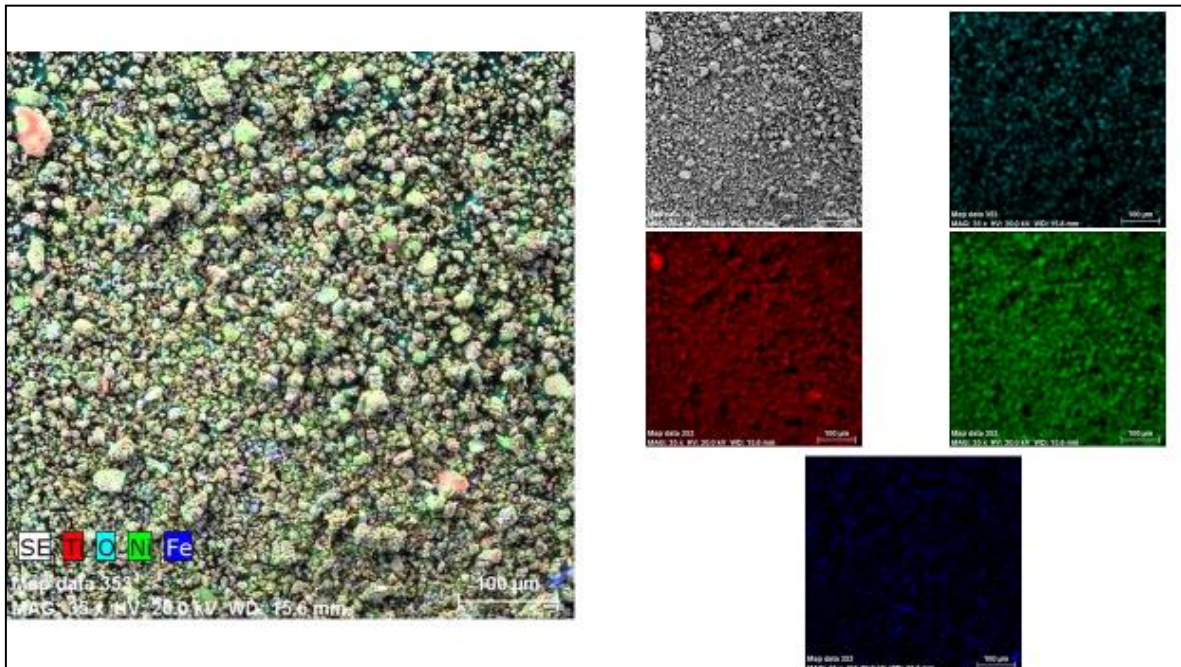


Figure IV.18 : Cartographie de la distribution des éléments de poudre $Ni_{50}Ti_{50}$ après 12h de broyage.

Nous montrons la distribution des éléments par l'analyse cartographique et l'EDS (Figure IV.19), pour une seule particule (300 nm) après 12h de broyage. On observe clairement l'effet de soudage des particules formant ainsi une particule presque cristalline, qui peut être le stade précédant l'obtention des particules cristallines.

Par l'étude du spectre EDS pour cette région, on note une bonne répartition des particules de Ni et Ti, avec des quantités d'O et de Fe de l'ordre de 3,85% et 0,19% respectivement (voir tableau IV.1).

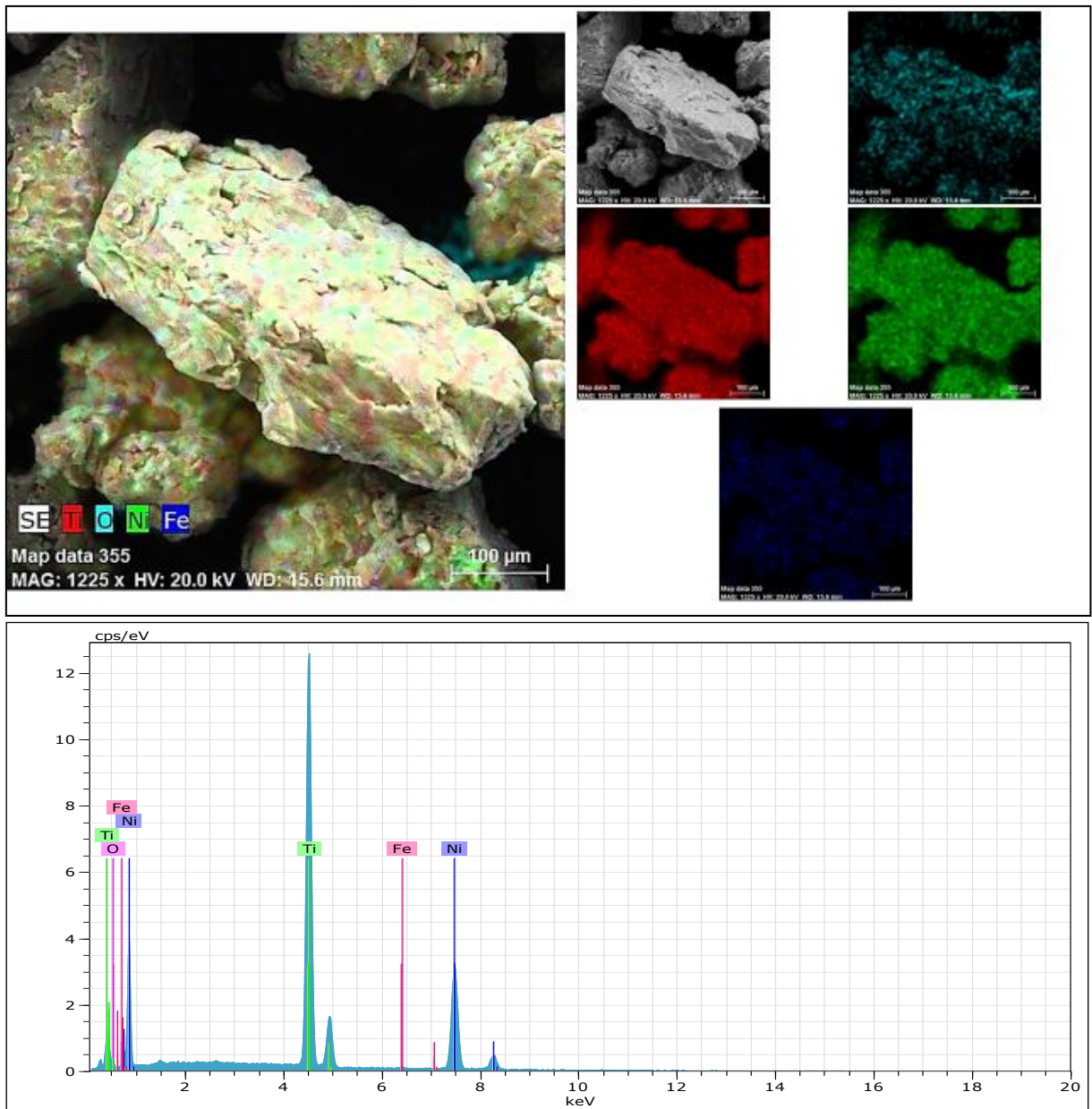


Figure IV.19 : *Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur une particule après 12h de broyage.*

Elements	pourcentage atomique [at.%]
Ni	39.58
Ti	56.48
O	3.85
Fe	0.19

Tableau IV.1 : Proportions des éléments identifiés par EDS des agrégats de particules après 12h de broyage.

La figure IV.20 présente la distribution des éléments pour une seule particule après 48h de broyage, qui est composée principalement d'agrégats et soudage de très fines particules.

L'analyse cartographique montre une excellente distribution des éléments comparés aux précédents résultats. Avec le progrès dans le temps de broyage, la consistance du mélange augmente et le pourcentage d'O et de Fe augmente également, en raison de la contamination durant le broyage (voir Tableau IV.2).

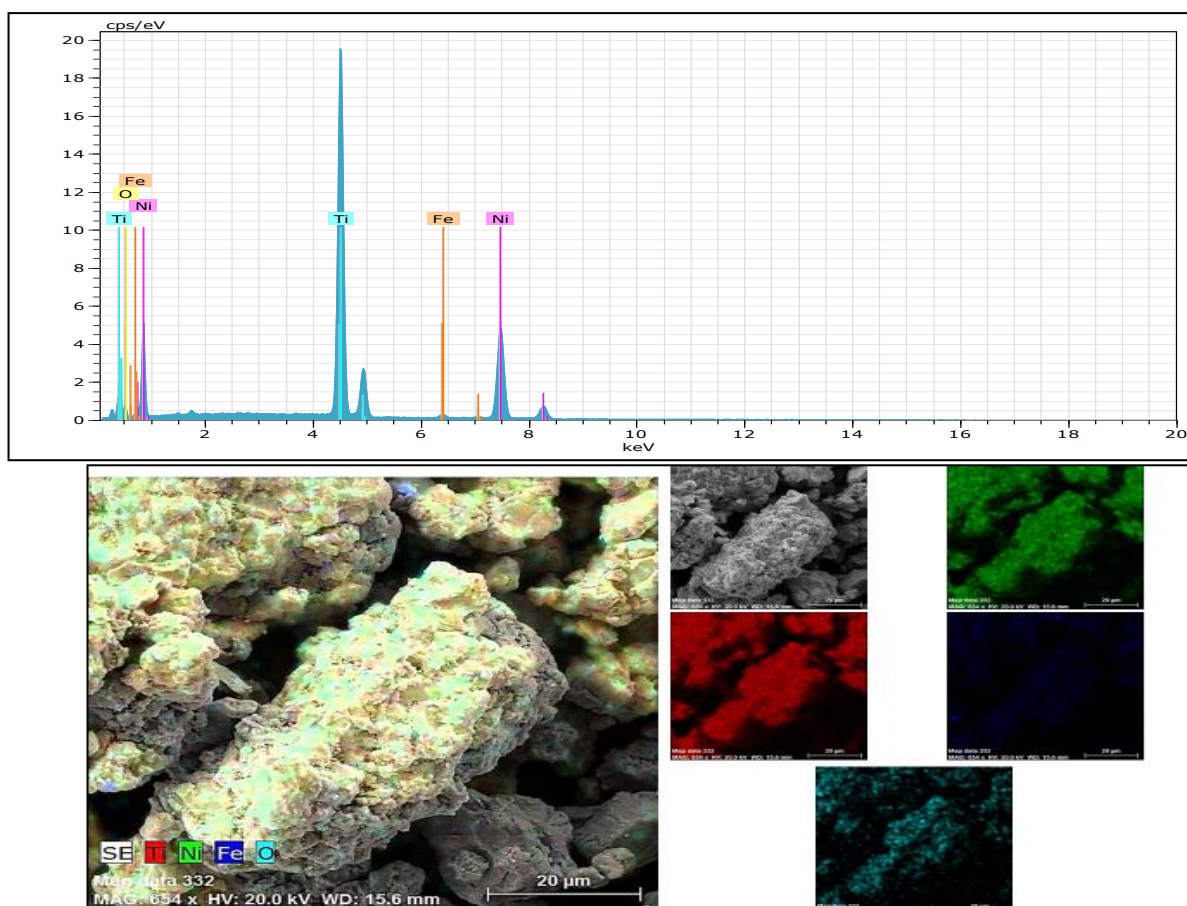


Figure IV.20 : Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des agrégats de particules après 48h de broyage.

Elements	pourcentage atomique [at.%]
Ni	40.65
Ti	53.07
O	5.23
Fe	1.04

Tableau IV.2 : Proportions des éléments identifiés par EDS des agrégats de particules après 48h de broyage.

La figure IV.21 montre l'analyse d'un ensemble de particules ($\sim 20\mu\text{m}$) après 72 heures de broyage.

On note ici également un bon mélange des éléments et que la taille des particules de nickel et de titane est très petite jusqu'à $1\mu\text{m}$, mais il est grand par rapport au. Il existe des particules de Fe, d'O₂ et de carbone qui peuvent atteindre jusqu'à $20\mu\text{m}$. Ces dernières sont l'adhésif en carbone utilisé pour fixer les échantillons.

Le spectre d'EDS de cette région montre que la proportion d'O₂ et de Fe continue d'augmenter (Tableau IV.3); Ces valeurs sont élevées par rapport aux premiers temps de broyage.

Nous notons également que les rapports du Ni et du Ti pour les temps 12, 24, 48 et 72 heures sont presque constants ce qui indique que la distribution est devenue plus cohérente et homogène.

Dans ce cas nous pouvons conclure que 12h de broyage est un temps jugé suffisant pour avoir une poudre homogène du mélange Ni₅₀Ti₅₀.

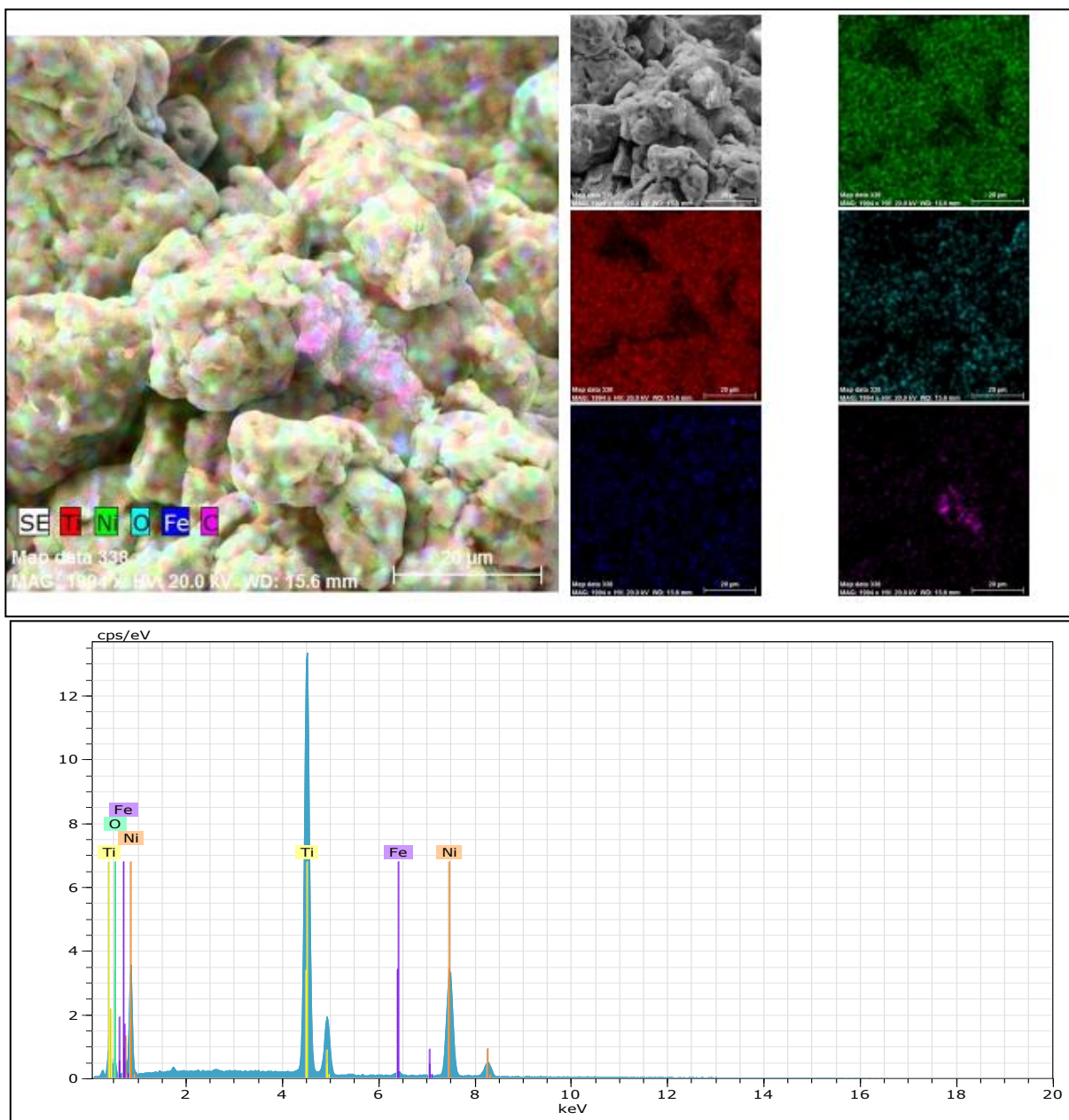


Figure IV.21 : Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des particules après 72h de broyage.

Elements	pourcentage atomique [at.%]
Ni	54.22
Ti	38.62
O	6.25
Fe	0.92

Tableau IV.3 : Proportions des éléments identifiés par EDS d'un groupe de particules après 72h de broyage.

La figure IV.22 montre l'évolution du pourcentage de contamination des échantillons en O_2 et en Fe pendant les différents temps de broyage.

Une faible contamination par le Fe, due probablement aux outils de broyage (billes, jarres), a été détectée par l'analyse EDS et qui représente environ 1,04 % at. après 72h de broyage.

La contamination par le Fe provient des débris d'usure détachés des jarres et des billes lors les collisions.

Egalement, une présence importante d'impureté assignée à l' O_2 a été révélée dans le mélange $Ni_{50}Ti_{50}$ broyé, dont la teneur est un peu élevée comme indiquée sur les spectres EDS et résumé dans la Figure IV.22. Il s'est probablement formé durant la manipulation de la poudre à l'air libre.

Une partie est probablement adsorbée sur la surface de l'échantillon, le reste est présent dans la poudre broyée sous forme d'oxydes de Fe (non observés par diffraction par ce que la quantité est plus petite que la quantité nécessaire pour être détectée par DRX (figure IV.30)).

Nous notons également que le pourcentage de contamination en O_2 augmente avec l'augmentation du temps de broyage, cela peut être dû à l'affinement de la taille des particules (poudres) [7] mais aussi à cause de la grande adhérence de l' O_2 à l'adhésif de carbone.

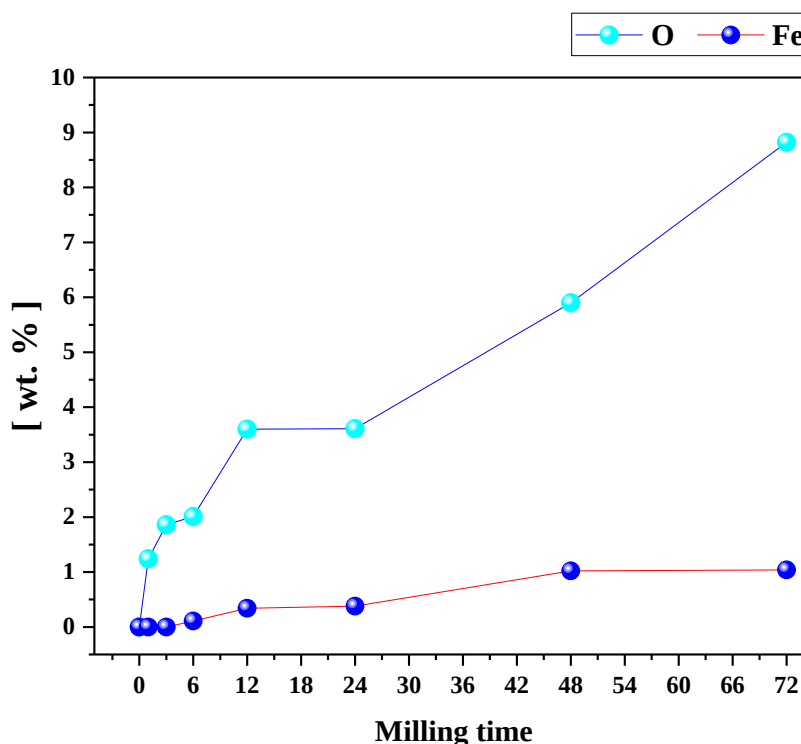


Figure IV.22 : Evolution du pourcentage de contamination des échantillons par O_2 et Fe.

La figure IV.23 montre la concentration des éléments primaires utilisés dans le broyage (Ni et Ti) et extraits du spectre d'EDS, l'analyse de concentration étudiée par EDS peut être divisée en trois étapes :

1 - la première phase de 0 à 12 heures: caractérisée par la diminution continue et rapide de la concentration de Ni pour atteindre 42%, tandis que la concentration en Ti augmente jusqu'à 54 %.

2 - la deuxième étape de 12 à 48 heures: les deux concentrations de Ni et de Ti restent presque constantes ou changent très faiblement. La variation relativement importante du Ti en regard de la composition initiale (50%) est due au fait que le Ti est probablement placé à la surface des particules. En particulier, le Ti est un élément avide d'oxygène. Il se forme tout le temps de l'oxyde de titane (TiO_2) sous forme de couche de passivation à la surface des particules, d'autant plus que la résolution du MEB ne permet de détecter les éléments qu'à environ 2 μm de la profondeur du matériau analysé.

3 - La troisième phase de 48 à 72 heures: on note une diminution de la proportion de Ti à 52%, en relation directe avec l'augmentation de la teneur en O_2 (8,88%) favorable à la formation d'une couche externe d'oxyde sur la surface des particules.

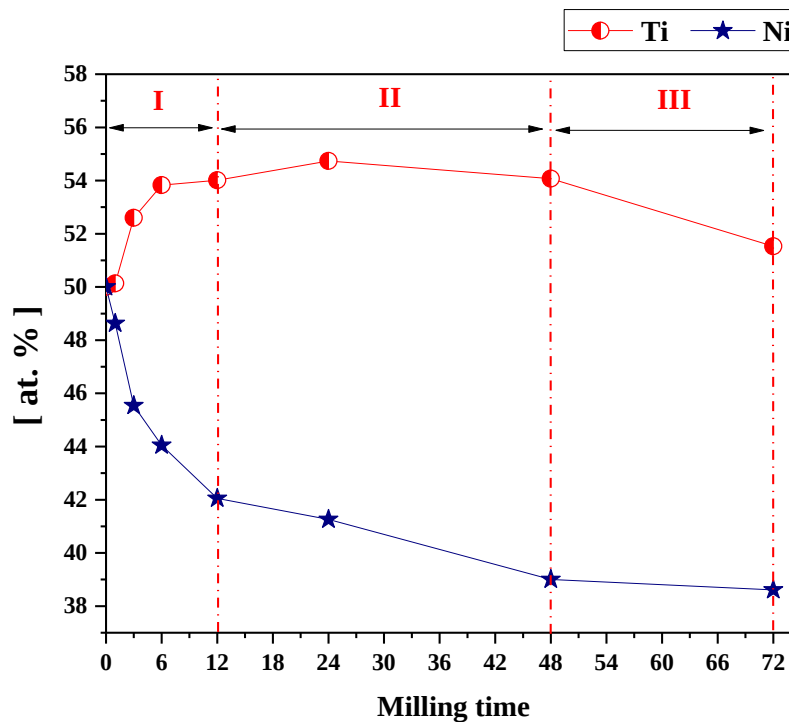


Figure IV.23 : Concentration des éléments primaires (Ni et Ti) lors du broyage.

IV 2.. Analyse des poudres broyées par la diffraction des rayons X

Les poudres broyées ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD), en utilisant un diffractomètre Philips X, Pert équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.15418$ nm).

Les paramètres structuraux et microstructuraux ont été déterminés à partir des raffinements de diffractogrammes XRD en utilisant le programme MAUD (version 2.55) basé sur la méthode de Rietveld [8].

En utilisant le raffinement de Rietveld et la méthode de Warren-Averbach [26, 27] dans le cadre du logiciel MAUD [8] nous avons pu obtenir une analyse détaillée des profils XRD et extraire des paramètres structuraux tels que la position atomique (x, y, z), la symétrie et le groupe d'espace.

En outre, les paramètres microstructuraux tels que les paramètres de réseau (a, b, c), la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$, le taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, le nombre moyen de couches compactées, les pourcentages de phase et les probabilités de défaut d'empilement ont pu être déterminés.

La méthode de Rietveld consiste à simuler un modèle cristallographique aussi proche que possible du modèle mesuré, qui dépend de fonctions analytiques pour caractériser la microstructure des poudres et déterminer $\langle L \rangle$, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et les probabilités de défaut d'empilement (SFP).

Les diagrammes de diffraction des rayons-X (XRD) des poudres de Ni₅₀Ti₅₀ (pour 0, 1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72 h), illustrés sur la figure IV.24, indiquent clairement que le broyage mécanique introduit des changements significatifs.

Il y a un élargissement progressif des pics de diffraction avec une diminution de leur intensité en fonction du temps de broyage, démontrant ainsi l'impact important du broyage.

Lors du broyage mécanique des poudres élémentaires de départ Ni et Ti, plusieurs processus peuvent être associées en intervenant progressivement durant le broyage [9]:

- (i) affinement de la taille des particules/grains (réduction de la cristallite);
- (ii) l'introduction de défauts cristallins (interstices, dislocations et joints de grains);
- (iii) l'augmentation du taux de microdéformations (grand quantité d'énergie);
- (iv) la fragmentation des cristallites et / ou augmentation du désordre ;
- (v) la formation des solutions solides.

Ces phénomènes mentionnés résultent des effets de soudage et de fragmentation dus à des collisions répétées (billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi du bol).

Le chevauchement des réflexions XRD provenant de différentes phases se traduit par un élargissement des pics, accompagné d'un léger décalage de la position des pics vers les angles inférieurs, ce qui indique une légère augmentation des distances interatomiques conduisant à une expansion de la cellule unitaire.

Après quelques heures de broyage, on peut observer l'apparition d'un halo autour de $35 - 50^\circ$, qui chevauche avec les réflexions appartenant à HCP-Ti et FCC-Ni. Ceci peut être attribué à la formation d'une phase amorphe, qui s'explique par le désordre structural significatif induit par les déformations plastiques sévères se produisant pendant le processus de broyage.

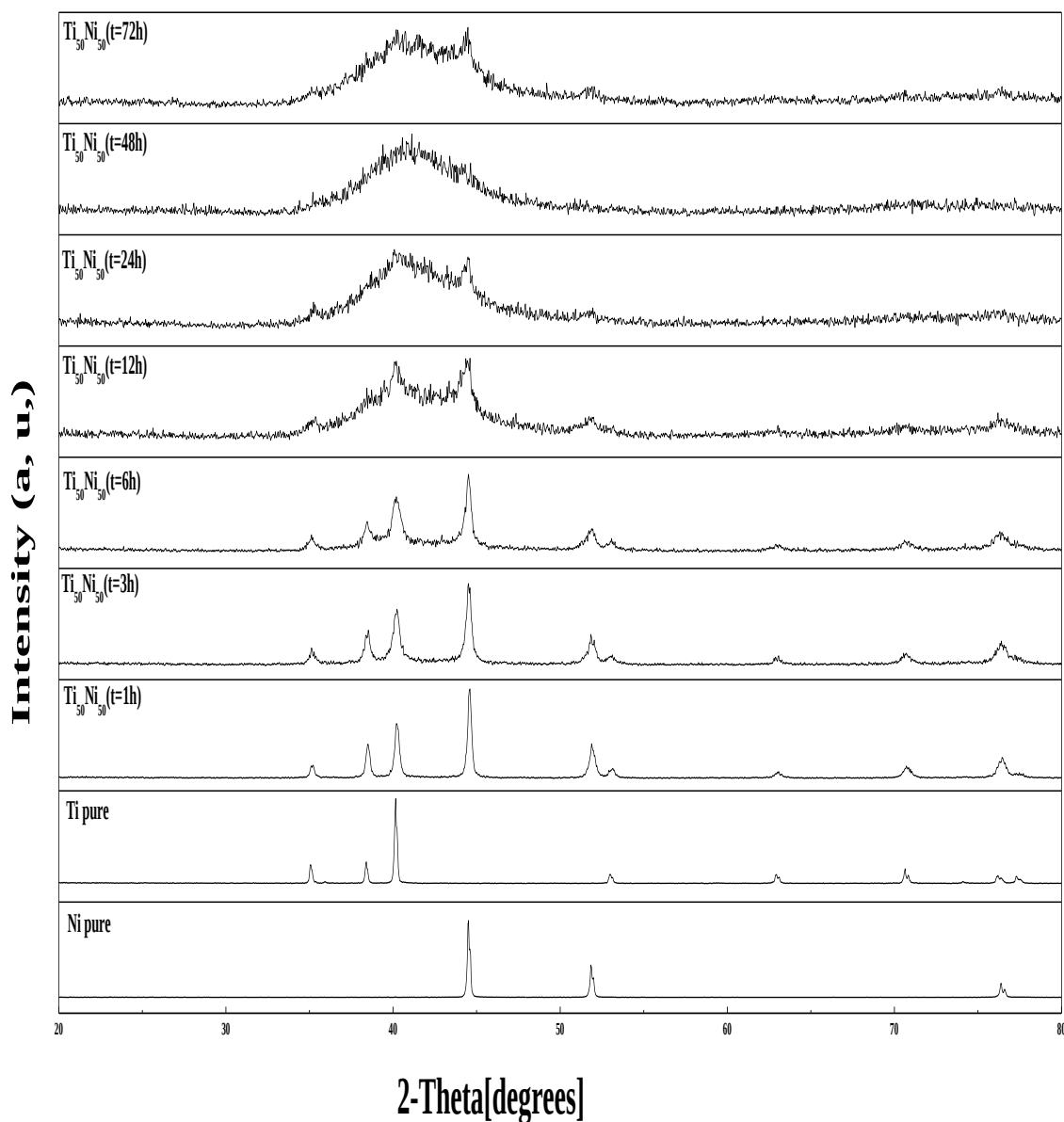


Figure IV.24 : Evolution des diffractogrammes de DRX du mélange $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ broyé après différents temps de broyage.

IV.2.1 Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures

La figure IV.25 montre les profils XRD affinés par la méthode de Rietveld pour les poudres de Ni et Ti élémentaires, basés sur des modèles structuraux initiaux:

- (i) cubique à faces centrées (FCC) pour Ni avec un paramètre de réseau $a = 0,3524$ nm;
- (ii) Hexagona compact (HCP) pour Ti avec des paramètres de réseau $a = 0.2952$ nm et $c = 0.4686$ nm.

Tous les résultats des affinements des éléments purs sont reportés dans le Tableau IV.4

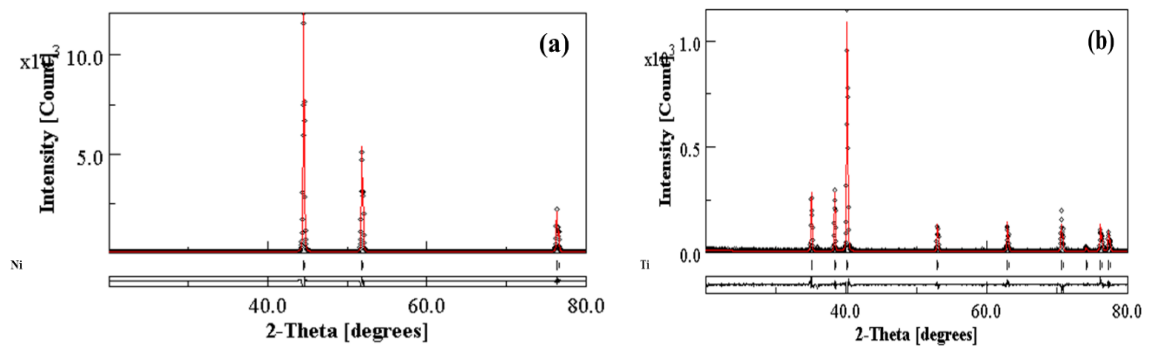


Figure IV.25 : Affinements de Rietveld pour le diagramme XRD : (a) Ni (GOF = 1,54) et (b) Ti (GOF = 1,11).

Eléments	Nickel (Ni)	Titane (Ti)
Propriétés microstructurales		
Structure cristalline	FCC	HCP
Groupes d'espace	Fm-3m	P63/mmc
Paramètres de mailles (nm)	$a = 0.3524$	$a = 0.2952$ $c = 0.4686$
Positions atomiques	$x: 3.65141 \cdot 10^{-4}$ $y: -8.8563 \cdot 10^{-5}$ $z: -5.9118 \cdot 10^{-5}$	$x: 0.3333$ $y: 0.6667$ $z: 0.2500$
Occupation	1.0001	1.0000
Taille des cristallites (nm)	318.4175	241.2283
Microdéformation (%)	$3.1758 \cdot 10^{-4}$	$4.5954 \cdot 10^{-4}$
Defauts d'empilement (SFP) (%)	$1.5832 \cdot 10^{-4}$	0.1744
Densité de dislocations ($\times 10^{16} \text{ m}^{-2}$)	0.0014	0.0027

Tableau IV.4 : Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures de Ti et Ni.

IV.2.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage

Le tableau IV.5 regroupe tous les paramètres structuraux établis par les affinements.

Nous notons qu'il y a un changement dans les positions des atomes de toutes les phases, comme cela est évident pour les éléments primaires, ils changent constamment et augmentent pour FCC-Ni et restent presque constants pour HCP-Ti, ceci peut expliquer la dissolution de HCP -Ti dans le FCC-Ni pour former des solutions solides.

Temp de broyage (h)		1 h	3 h	6 h	12h	24 h	48h	72 h		
Proprieties des Phases										
FCC-Ni	Symmetry		Face CenteredCubic (FCC)							
	Group d'espace		Fm-3m							
	Position atomique	x	3.6514 10 ⁻⁴	-3.7125 10 ⁻¹³	-9.7524 10 ⁻⁵	0	-9.7093 10 ⁻⁸	/	/	
		y	-8.8563 10 ⁻⁵	3.8032 10 ⁻¹⁴	-9.7523 10 ⁻⁵	0	-9.4076 10 ⁻⁸	/	/	
		z	-5.9118 10 ⁻⁵	3.8032 10 ⁻¹⁴	-9.7523 10 ⁻⁵	0	-9.4076 10 ⁻⁸	/	/	
HCP-Ti	Symmetry		Hexagonal Close Packed (HCP)							
	Group d'espace		P63/mmc							
	Position atomique	x	0.3328	0.3330	0.3328	0.3328	/	/	/	
		y	0.6666	0.6664	0.6666	0.6666	/	/	/	
		z	0.2497	0.25	0.2495	0.2495	/	/	/	
B19'	Symmetry		Monoclinic							
	Group d'espace		P21/m:b							
	Position atomique	Ni	x	/	/	/	0.1820	0.1987	0.2960	0.0300
			y	/	/	/	0.7500	0.7498	0.7495	0.7505
			z	/	/	/	0.0725	0.0509	0.0525	-0.2475
		Ti	x	/	/	/	0.3689	0.3150	0.179	0.3560
			y	/	/	/	0.2499	0.2499	0.3499	0.2497
			z	/	/	/	0.5374	0.5174	0.5274	0.8833
	B2	Symmetry		Body CenteredCubic (BCC)						
		Group d'espace		Pm-3m						
		Position atomique	Ni	x	/	/	/	/	2.6461 10 ⁻⁴	-4.9997 10 ⁻⁴
y				/	/	/	/	-9.1927 10 ⁻⁵	-2.3512 10 ⁻⁴	-1.8236 10 ⁻⁵
z				/	/	/	/	4.0825 10 ⁻⁴	2.2414 10 ⁻⁴	4.4022 10 ⁻⁴
		Ti	x	/	/	/	/	0.4996	0.5001	0.4999
			y	/	/	/	/	0.5005	0.5002	0.5004
			z	/	/	/	/	0.5005	0.4995	0.4997
GOF		1.41	1.45	1.43	1.22	1.20	1.19	1.23		

Tableau IV.5: Résultats de l'affinement des diffractogrammes des poudres broyées pour différents temps de broyage.

Les meilleurs affinements de Rietveld des spectres XRD (1, 3 et 6 h) ont été obtenus avec trois composants: FCC-Ni, HCP-Ti et une phase amorphe (figure IV.26).

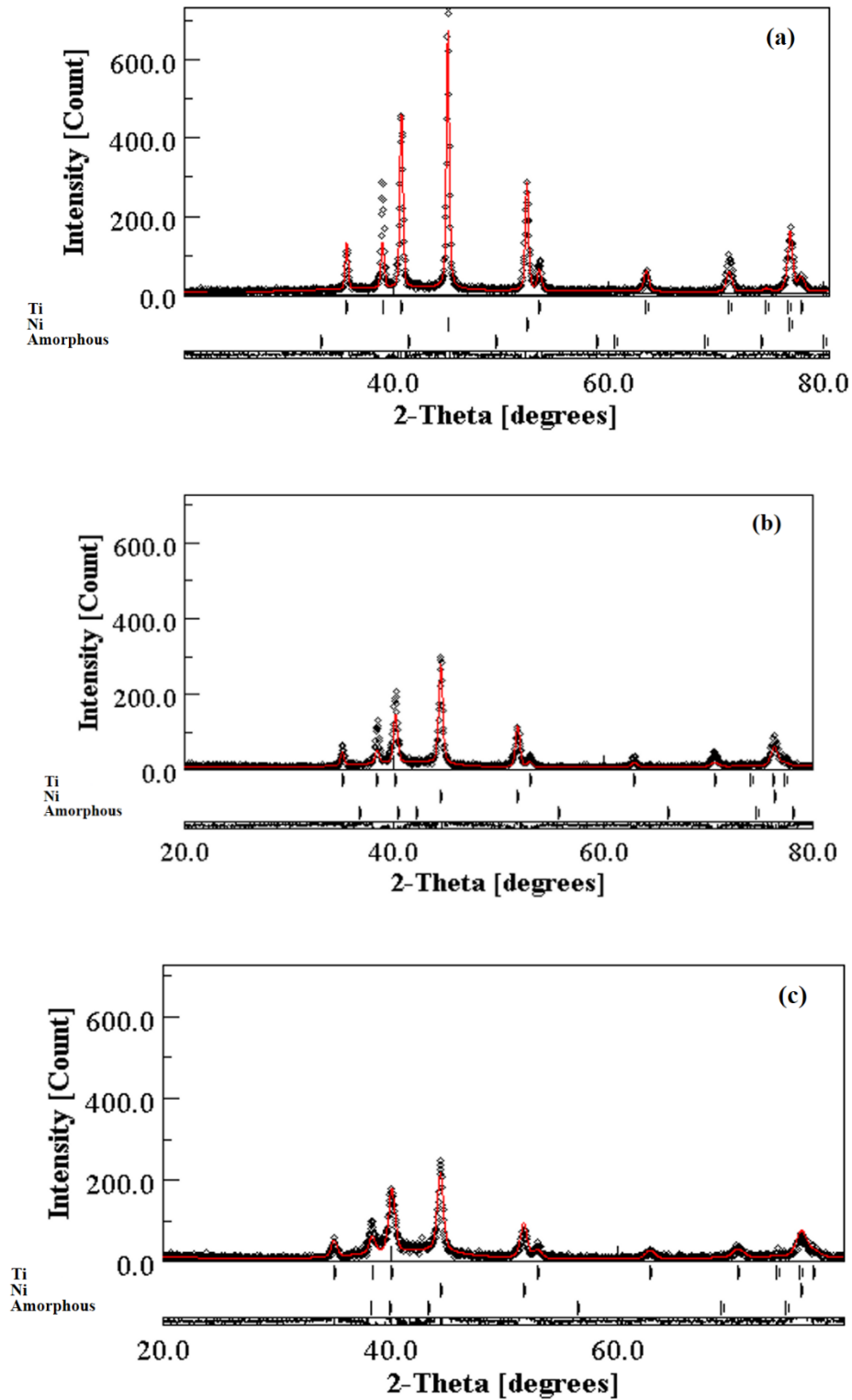


Figure IV.26 : Affinements de Rietveld des diffractogrammes obtenus pour les temps de broyage: (a) 1h , (b) 3h et (c) 6h.

Les couples de diffusion à l'échelle nanométrique sont produits par broyage mécanique à haute énergie qui implique la fracture et le soudage à froid des poudres broyées. Ainsi, la diffusivité atomique est améliorée grâce à la création d'une grande quantité de défauts structuraux.

En conséquence, des phases métastables peuvent se former au début du broyage par un processus de réaction à l'état solide (SSR).

Après 12 h de broyage, les pics de diffraction du FCC-Ni élémentaire, du HCP-Ti et de la phase amorphe subsistent tandis que de nouveaux pics de diffraction liés au NiTi-martensitique (Figure IV.27) apparaissent.

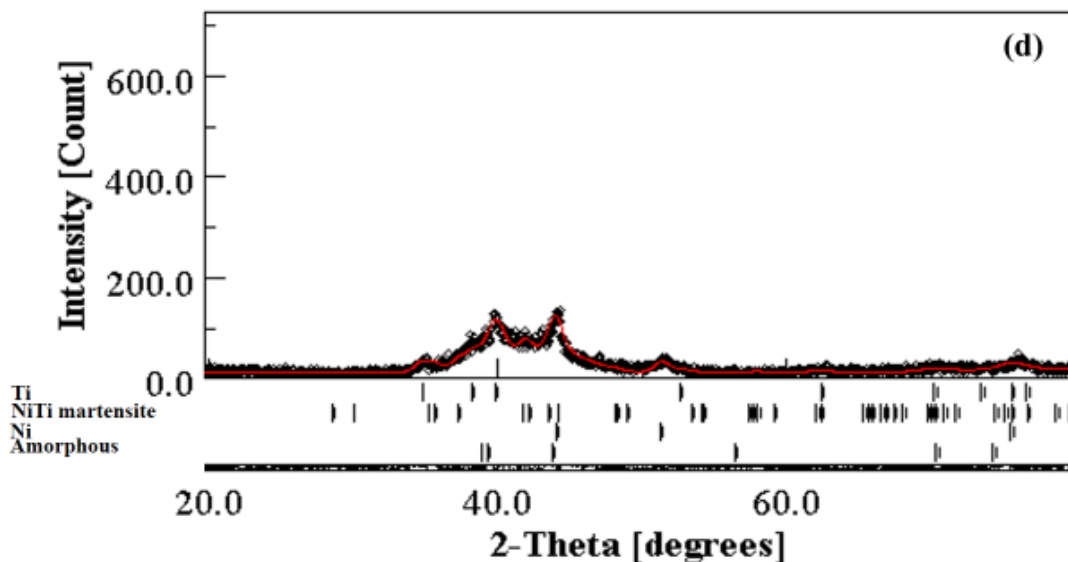


Figure IV.27 : Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 12h de broyage.

Le broyage jusqu'à (24 h), conduit à une disparition complète des pics de HCP-Ti, entre temps l'apparition de nouveau pics associés à la formation de NiTi-austénitique (Figure IV.28), tandis que Ni-SS reste présente avec une petite quantité (15,38%).

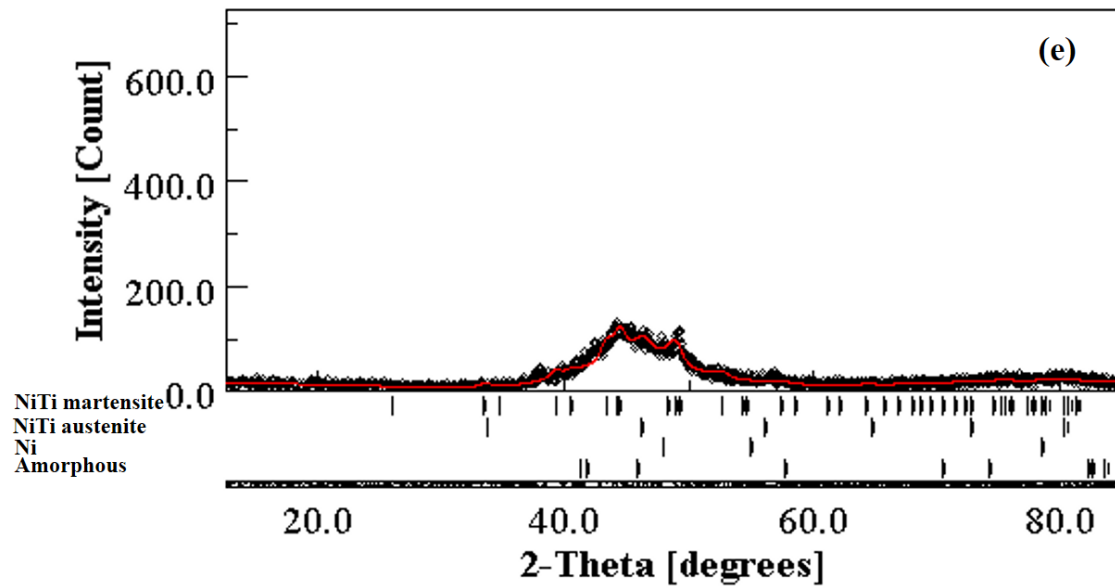


Figure IV.28 : Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 24h de broyage.

De plus, il est bien connu que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de l'enthalpie de mélange négative (ΔH) [9].

En même temps, la phase NiTi pourrait être le produit de la réaction entre Ni et Ti du fait de leur enthalpie de mélange négative ($\Delta H = -67 \text{ kJ / mol}$) [10, 11]:



Au-delà de 48 h de broyage, les spectres XRD révèlent les mêmes phases, NiTi-austénite (B2) et NiTi-martensite (B19'), mais avec la dominance de la phase amorphe (Figure IV.29 f et g) ayant une proportion relative d'environ 89,24%.

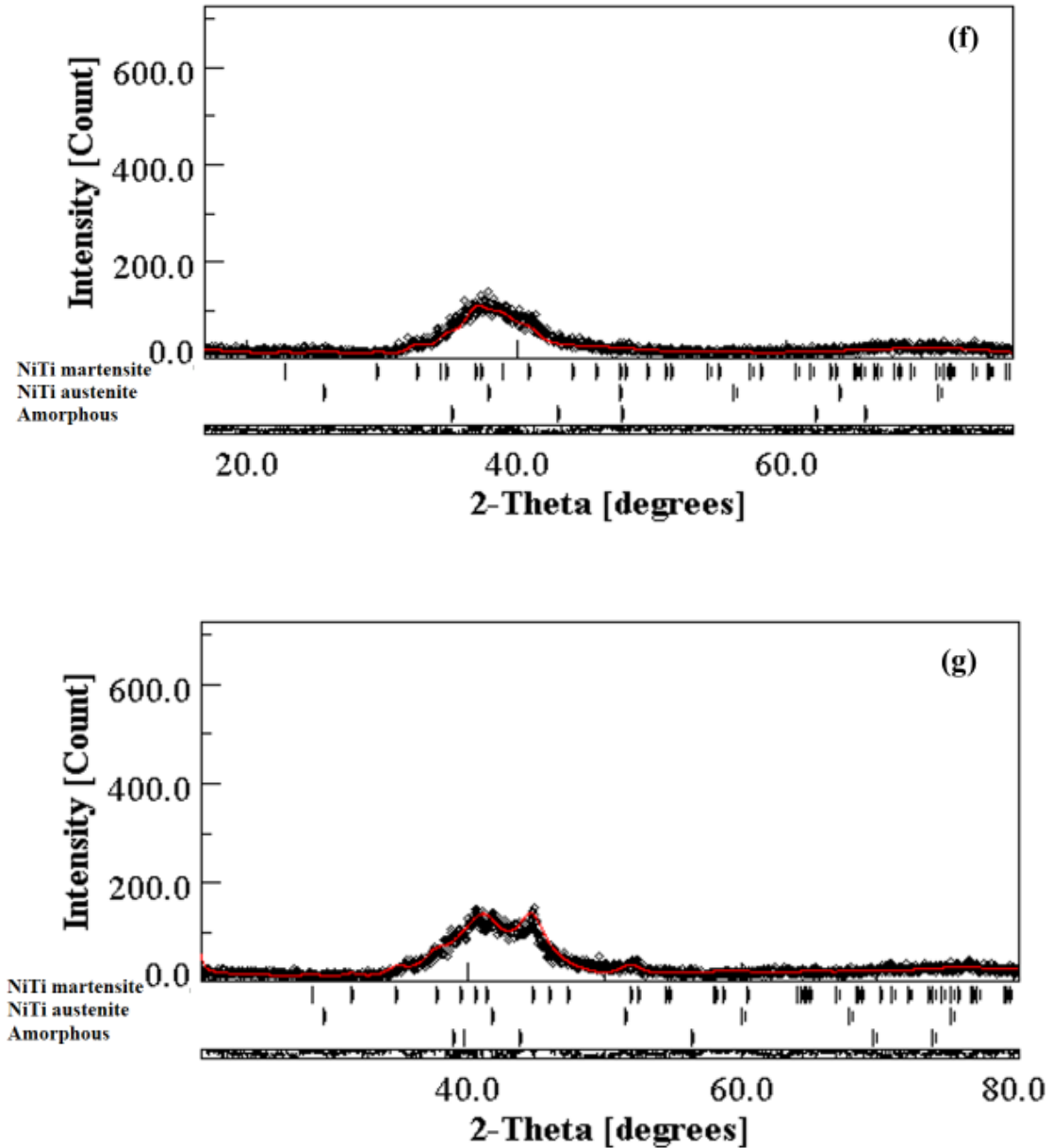


Figure IV.29 :Affinements de Rietveld des diffractogrammes obtenus pour les temps de broyage (f) 48h et (g) 72h.

IV.2.3 Evolution des phases obtenues en fonction du temps de broyage

Afin d'étudier la stabilité des phases lors du broyage mécanique, nous avons calculé les proportions des phases identifiées en fonction du temps de broyage.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.30. Le processus de broyage a été divisé en quatre étapes principales (I, II, III et IV), comme le montre la figure IV.30.

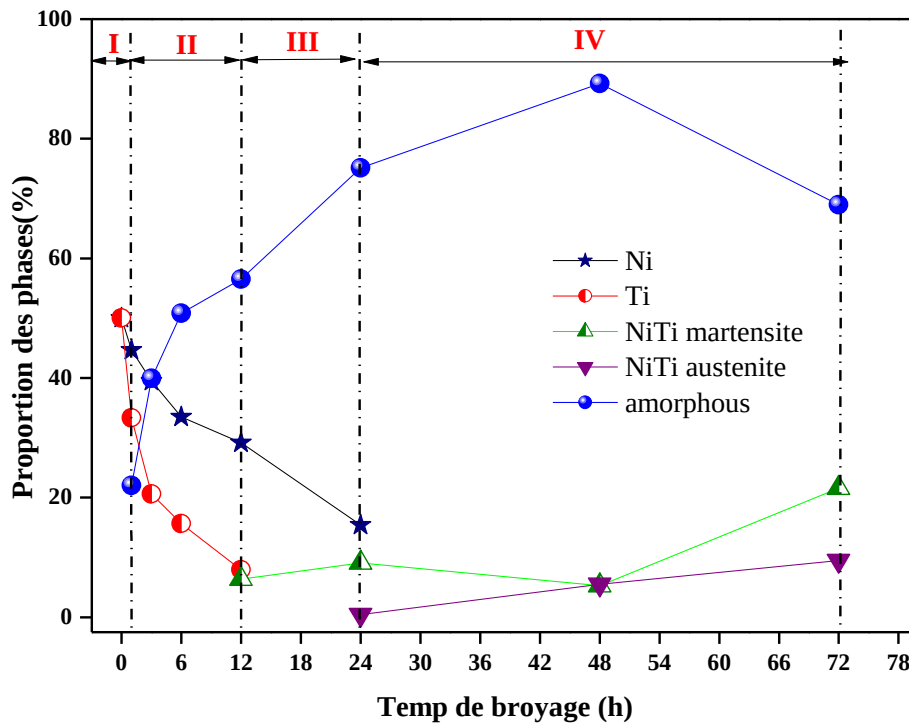


Figure IV.30 : Evolution des proportions des phases identifiées en fonction du temps de broyage.

Lors de la première étape I (0 - 1 h), une diminution de la proportion de Ti et de Ni a été observée, due à la diffusion mutuelle donnant lieu à la formation des solutions solides FCC-Ni (Ti) et HCP -Ti (Ni), et à la formation d'une phase amorphe.

Au cours de la deuxième étape II (1 - 12 h), qui représente une augmentation de la phase amorphe, au dépend des phases Ti-SS et Ni-SS qui diminuent de manière drastique.

Ensuite, dans la troisième étape III (12-24 h), la quantité de Ni-SS initial continue de diminuer tandis que la phase Ti-SS a complètement disparue, conduisant ainsi à

l'augmentation continue de la quantité de phase amorphe et à la formation de la phase martensitique. La formation de la phase martensitique peut être propice en raison de l'enthalpie de mélange négative [11].

La transformation complète des phases à cause des déformations sévères en une structure amorphe, lors du broyage ultérieur, nécessite l'existence de désordre chimique, défauts ponctuels, lacunes, interstitiels, défauts de réseau et dislocations.

Le quatrième et dernier stade IV (24 - 72 h) est caractérisé par l'émergence d'une nouvelle phase NiTi-austénite, tandis que la Ni-SS initiale disparaît complètement conduisant à la formation de NiTi-austénite. L'augmentation continue de la proportion de la phase amorphe (jusqu'à 48h) est directement liée à la réduction de la quantité de NiTi-martensite observée entre 24 et 48h.

Après 48 h, la fraction de la phase amorphe diminue en raison de sa cristallisation en phases cristallines plus stables (NiTi-austénite et NiTi-martensite), ce qui peut être attribué à l'énergie de déformation et à l'augmentation de la température locale à l'intérieur du bol, comme cela a été rapporté par R. Amini et al. [12].

Cependant, la phase amorphe est prédominante avec une proportion relative d'environ 89,23%. Cela est effectivement possible car les déformations fortement plastiques induisent une forte distorsion des structures cellulaires unitaires devenant ainsi moins cristallines.

Les particules en poudre sont soumises à des défauts continus qui conduisent à un changement progressif de l'énergie libre des phases cristallines par rapport à la phase amorphe conduisant ainsi à un désordre dans l'arrangement atomique.

L'élargissement des pics de diffraction, observé avec l'augmentation du temps de broyage, est habituellement associé à la réduction de la taille des particules/grains et à l'augmentation des contraintes internes.

IV.2.4 Evolution de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ en fonction du temps de broyage

Les variations de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ en fonction du temps de broyage obtenues à partir des affinements des spectres de diffraction par la méthode de Rietveld sont représentées sur la figure IV.31 a et b.

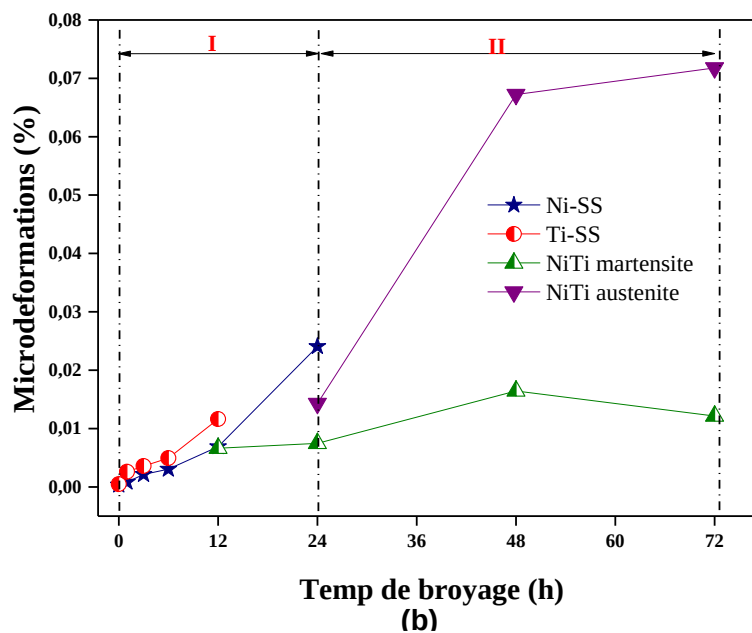
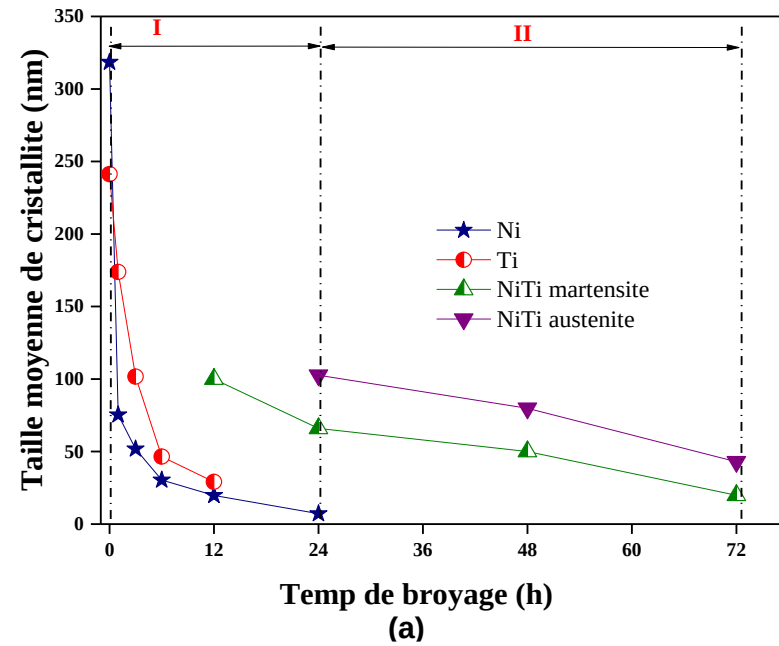


Figure IV.31 : Evolution de (a) la taille moyenne des cristallites et (b) microdéformations en fonction du temps de broyage.

Au premier stade du broyage, on peut observer une diminution importante de la taille des cristallites atteignant 29 nm (12 h) et 7 nm (24 h) respectivement pour Ti-SS et Ni-SS. Il est également évident que la réduction de la taille des cristallites de Ni-SS est plus rapide que celle de Ti-SS, ce qui est probablement lié à la faible taille initiale de Ni ($<45\text{ }\mu\text{m}$) par rapport à celle de Ti ($<150\text{ }\mu\text{m}$) [13].

Cependant lors de la deuxième étape, après 24 h, la taille des cristallites devient moins dépendante du temps de broyage. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie mécanique fournie lors du broyage n'est plus suffisante pour déformer plastiquement les deux phases NiTi-austénite et NiTi-martensite.

La taille moyenne des cristallites de NiTi-martensite après 72 h est d'environ 19 nm alors que celle de NiTi-austénite atteint 42 nm (Figure IV.31 (a)). La réduction de la taille des cristallites est principalement due à de fortes déformations des poudres lors du broyage, ainsi qu'à l'augmentation de la probabilité de sites de nucléation lors de la cristallisation, apportée par une densité de défauts plus élevée [9].

Les valeurs obtenues de la taille des cristallites sont en bon accord avec les valeurs précédemment rapportées sur les alliages binaires préparés par MA [14, 2].

D'après la (Figure IV.31 (b)), il est clair que les microdéformations $\langle\sigma_2\rangle^{1/2}$ augmentent avec l'augmentation du temps de broyage. Ainsi, au cours de la première étape du broyage, $\langle\sigma_2\rangle^{1/2}$ de Ni-SS et Ti-SS atteint respectivement 0,007% et 0,012% après 12 h de broyage. L'augmentation des microdéformations peut être due à l'augmentation de la densité des dislocations induite par de sévères déformations plastiques [15].

Pour NiTi-matensite, $\langle\sigma_2\rangle^{1/2}$ augmente à environ 0,016%, après 48 h, puis diminue. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, au-delà de cette période, la taille des cristallites atteint une valeur stationnaire

Il est important de mentionner que la NiTi-austénite est caractérisée par des microdéformations plus élevées comparativement à NiTi-martensite, ce qui peut être dû à une forte concentration de défauts d'empilement et à une forte densité de dislocations. En effet, la phase austénitique est métastable à température ambiante et devienne instable lorsqu'une énergie mécanique ou thermique externe est introduite. Généralement, les valeurs de microdéformations obtenues lors du broyage pour des systèmes similaires sont plus élevées, (environ 1,5% [16]).

IV.2.5 Evolution des paramètres de maille en fonction du temps de broyage

Le tableau IV.6 montre la variation des paramètres de maille de Ni, Ti, TiNi-austénite et TiNi-martensite pour chaque temps de broyage obtenu à partir de l'analyse de Rietveld.

La diminution des paramètres de réseau de Ni et Ti après 1 h de broyage est probablement due aux forces de compression provoquées par les collisions [17], réduisant ainsi la distance entre les atomes voisins.

On peut remarquer aussi que les paramètres de réseau du Ni et du Ti augmentent avec le temps de broyage atteignant 0.3574 nm, après 24 h, et $a = 0.2979$ nm, $b = 0.4708$ nm, après 12 h de broyage, respectivement.

Ceci peut être attribué aux déformations plastiques sévères, à l'accumulation d'une grande quantité de défauts structuraux tels que les défauts d'empilement, les joints de grains et la densité accrue des dislocations au cours du processus de broyage [18].

Milling time (h)	Ni	Ti	NiTi-austenite		NiTi-martensite		
	a (nm)	a (nm)	b (nm)	a (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
0	0.3524	0.2952	0.4686	/	/	/	/
1	0.3519	0.2947	0.4677	/	/	/	/
3	0.3527	0.2953	0.4687	/	/	/	/
6	0.3534	0.2956	0.4687	/	/	/	/
12	0.3560	0.2979	0.4708	/	0.4780	0.4225	0.2978
24	0.3574	/	/	0.3045	0.4134	0.4576	0.2953
48	/	/	/	0.3155	0.4858	0.5110	0.2798
72	/	/	/	0.3134	0.4687	0.4238	0.2942

Tableau IV.6 : Variation des paramètres de mailles de Ni, Ti, NiTi-austénite et NiTi-martensite pour chaque temps de broyage obtenus à partir de l'analyse de Rietveld.

Pour la phase austénitique, le paramètre de maille augmente jusqu'à 48 h, puis reste presque stationnaire jusqu'à 72 h où il atteint une valeur de 0.3134 nm.

La variation relative du paramètre de maille ($\Delta a / a_0$) de la phase austénitique après 48 heures de broyage est de 3.96% ce qui est élevé par rapport à l'écart relatif du paramètre de maille de la phase martensitique $\Delta a / a_0 = 1.397\%$, $\Delta b / b_0 = 0.663\%$ et $\Delta c / c_0 = 1.962\%$.

Cette valeur élevée peut être associée aux déformations plastiques sévères, qui introduisent différents types de défauts tels que les dislocations, les joints de grains, les interstices et les défauts d'empilement. Elle peut également s'expliquer par la formation d'une composition non stœchiométrique de la phase austénitique.

IV.2.6 Evolution de la densité des dislocations en fonction du temps de broyage

La variation de la densité des dislocations peut être associée au rapport massique billes-poudre qui caractérise le nombre de collisions, l'impact énergétique et le nombre de défauts introduits dans le bol.

La figure IV.32 illustre l'évolution de la densité des dislocations de Ni et Ti en fonction du temps de broyage et peut être divisée en deux phases: ρ_I (0-12 h) et ρ_{II} (12-24 h).

On observe ainsi une légère augmentation légèrement dans la première phase de 0.00139×10^{16} à $0.47912 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ pour Ni-SS et de $0.00274 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ à $0.56911 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ pour Ti-SS.

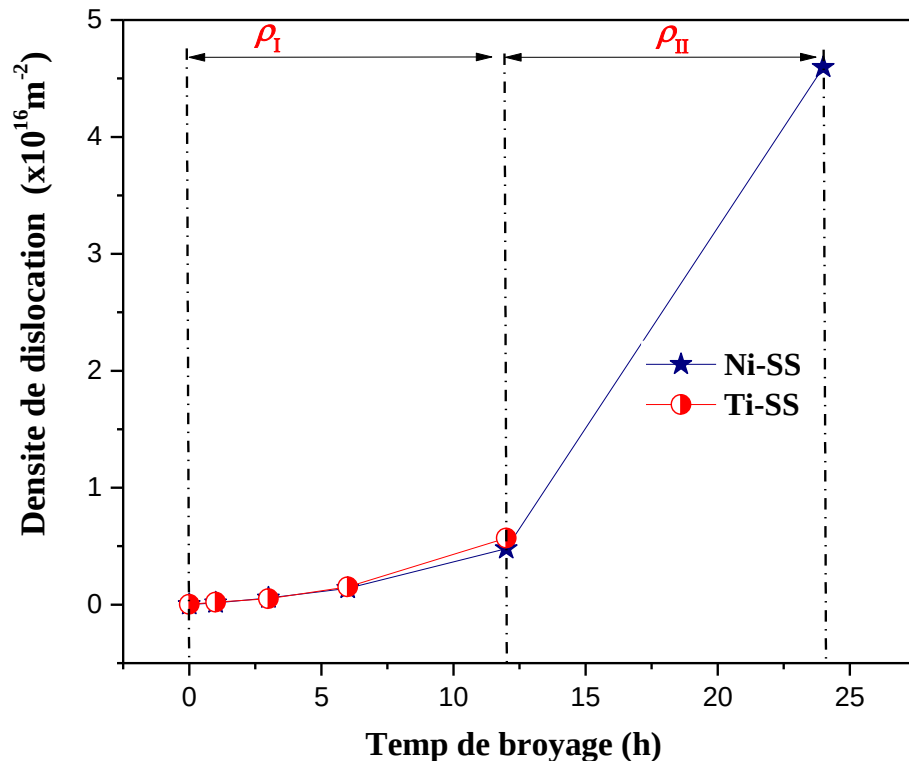


Figure IV.32 : Evolution de la densité des dislocations de Ni et Ti en fonction du temps de broyage

Les valeurs ρ obtenues sont comparables aux valeurs de la limite de densité des dislocations dans les métaux obtenues par des déformations plastiques (10^{13} m^{-2} pour les dislocations vis et 10^{16} m^{-2} pour les dislocations coins) [19].

Au cours de la deuxième phase ρ_{II} , la densité des dislocations augmente, pour la Ni-SS considérablement jusqu'à $4.59458 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ avec la disparition de Ti.

Cette augmentation par rapport à la première étape ρ_I pourrait être due à la formation de la phase NiTi-martensite.

En effet, le rayon du Ti est légèrement plus grand que celui du Ni ($(R_{Ti}=0.176\text{nm} > R_{Ni} = 0.149 \text{ nm}))$, donc la diffusion de Ti dans Ni conduit à la distorsion de la structure cristalline du Ni et donc à une augmentation supplémentaire de la densité de dislocations.

Les valeurs obtenues de la densité de dislocations dans le présent travail sont comparables aux valeurs observées dans l'alliage binaire $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ synthétisé par broyage à billes à haute énergie [15].

IV.2.7 Evolution des défauts d'empilement en fonction du temps de broyage :

Les déformations importantes introduisent des défauts d'empilement le long des plans (111) dans les métaux et alliages FCC.

Des défauts d'empilement peuvent également être introduits dans le plan basal (0001) ou prismatique (1010) des alliages hexagonaux.

Ces défauts peuvent provoquer un élargissement anormal du pic aux (hkl) correspondants dans les diagrammes de diffraction des rayons-X [16].

La figure IV.33: montre la variation de la probabilité de défauts d'empilement (SFP) de HCP-Ti et de FCC-Ni telle que déduite des affinements de Rietveld des spectres XRD de Ni et de Ti.

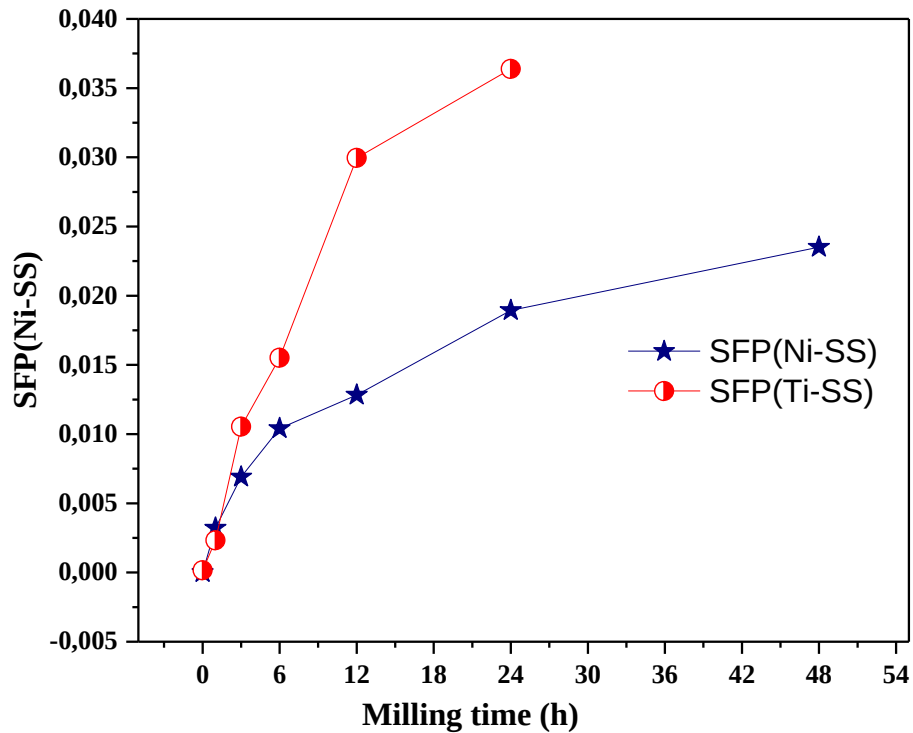


Figure IV.33 : Evolution de la probabilité de défauts d'empilement pour Ni et Ti en fonction du temps de broyage

Dans les structures cristallines Ni et Ti, on peut trouver deux types de défauts d'empilement, à savoir les défauts de déformation et les défauts de double empilement.

On peut remarquer que pour les deux HCP-Ti, le SFP augmente avec l'augmentation du temps de broyage pour atteindre une valeur d'environ 0.03638 après 24 h, ce qui est supérieur à celui obtenu avec le FCC-Ni broyé (0.01894).

L'augmentation de SFP à la fois pour Ni et Ti avec un temps de broyage important reflète une augmentation importante de la densité de dislocations (Figure IV.33). On a remarqué que les contraintes de déformation de torsion et dépendent de la taille des cristallites et de l'intensité de broyage [16].

Le paramètre $1 / (SFP)$ indique le nombre moyen de couches compactées entre deux fautes d'empilement (L) (Figure IV.34), qu'elles soient de type de déformation ou à double empilement, selon les formules de Warren [20].

En effet, il y a 27 et 43 plans ordonnés entre les deux défauts d'empilement consécutifs dans HCP-Ti et FCC-Ni après 24 et 48 h de broyage, respectivement.

Comme il est clair, les valeurs du nombre moyen de couches compactées entre deux fautes d'empilement (L) dans HCP-Ti (Ni) sont plus élevées par rapport à FCC-Ni (Ti), ce qui peut expliquer que le Ti facilite la formation de la phase amorphe plus que le Ni. Tandis que le Ni contribue à la formation de phases martensitiques et austénitiques (Figure IV.34).

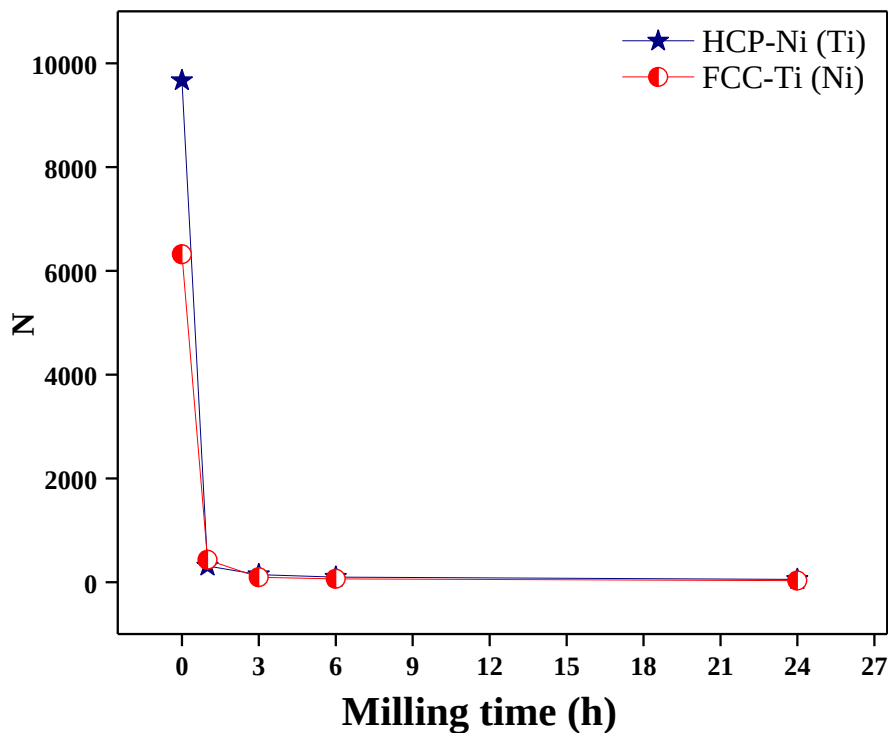


Figure IV.34 : Variation du nombre moyen (N) de couches compactées entre deux fautes d'empilement en fonction du temps de broyage.

IV 3. Etude magnétique :

Les matériaux magnétiques ont inspiré l'imagination humaine depuis des millénaires, et pendant de nombreux siècles, ils ont stimulé les progrès de la science et de la technologie.

Pendant longtemps, l'intérêt a été orienté vers les matériaux magnétiques naturels, tels que le fer et la magnétite. Au cours des dernières décennies, il y a eu une révolution dans le développement des matériaux magnétiques.

D'une part, les effets quantiques et relativistes à l'échelle atomique ont été exploités pour développer des matériaux magnétiques de haute performance, tels que les alliages SmCo_5 [21] et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, [22] qui sont utilisés pour produire des aimants permanents. D'autre part, des nanostructures géométriquement bien définies telles que des multicouches, des réseaux de particules et des composites en vrac sont maintenant activement explorées et utilisées pour fabriquer des matériaux magnétiques pour une large gamme d'applications [23].

En magnétisme, il existe une distinction fondamentale entre les propriétés intrinsèques et extrinsèques.

Les propriétés intrinsèques, telles que la magnétisation spontanée M_s , la température de Curie T_c et l'anisotropie magnéto-cristalline, sont réalisées sur des échelles de longueur et de temps atomiques mais décrivent des cristaux infinis. Elles peuvent, en général, être considérées comme des propriétés d'équilibre. Par exemple, l'aimantation des monocristaux ex-Fe, $J\text{-}10$ $M_s = 2.15\text{T}$, est associée à la structure cubique centrée du fer élémentaire [24].

Par contre, les propriétés magnétiques extrinsèques, telles que la coercivité H_c et la rémanence M_r , reflètent la structure réelle de l'aimant (morphologie) [25, 2].

Par comparaison, les propriétés intrinsèques ne sont pas affectées par de faibles concentrations de défauts. Les phénomènes extrinsèques sont, en général, des phénomènes de non-équilibre étroitement liés à l'hystérésis magnétique [28].

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation jusqu'à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant, cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse ou coercitif. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle

d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement.

Le cycle d'hystérésis est obtenu en mesurant l'aimantation du matériau lors de l'application d'un champ magnétique croissant puis décroissant. Il permet de déterminer les principaux paramètres qui définissent les propriétés magnétiques macroscopiques du matériau:

- **L'aimantation à saturation, M_s** : aimantation maximale du matériau, c'est une propriété intrinsèque du matériau.
- **l'aimantation rémanente, M_r** : aimantation résiduelle une fois le champ appliqué est ramené à zéro.
- **le champ coercitif, H_c** : champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau.
- **le champ d'anisotropie, H_a** : champ de fermeture du cycle d'hystérésis.

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué.

L'hystérésis est due au fait que les domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible. Pour réduire à zéro l'aimantation du matériau à zéro, il faut appliquer un champ en direction opposée au premier champ ; la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif (H_c). Si la valeur du champ magnétique augmente dans la direction négative, on atteint de nouveau la saturation, mais dans l'autre sens [29].

La valeur est la même que dans le cas du champ magnétique appliqué dans la direction positive. Si la direction du champ est inversée, le chemin de l'aimantation est fermé.

IV.3.1 Cycles d'hystérésis Aimantation – champ magnétique des éléments purs (Ni et Ti)

La figure IV.35 présentant la courbe d'hystérésis du Ni pur utilisé dans le broyage, montre que le courbe est étroite ce qui distingue tous les matériaux ferromagnétiques doux.

Nous pouvons en déduire les propriétés magnétiques qui caractérisent le nickel utilisé comme: l'aimantation à saturation $M_s = 58.77$ emu/g, l'aimantation rémanente $M_r = 3.620$ emu/g et le champ coercitif, $H_c = 30.93$ Oe.

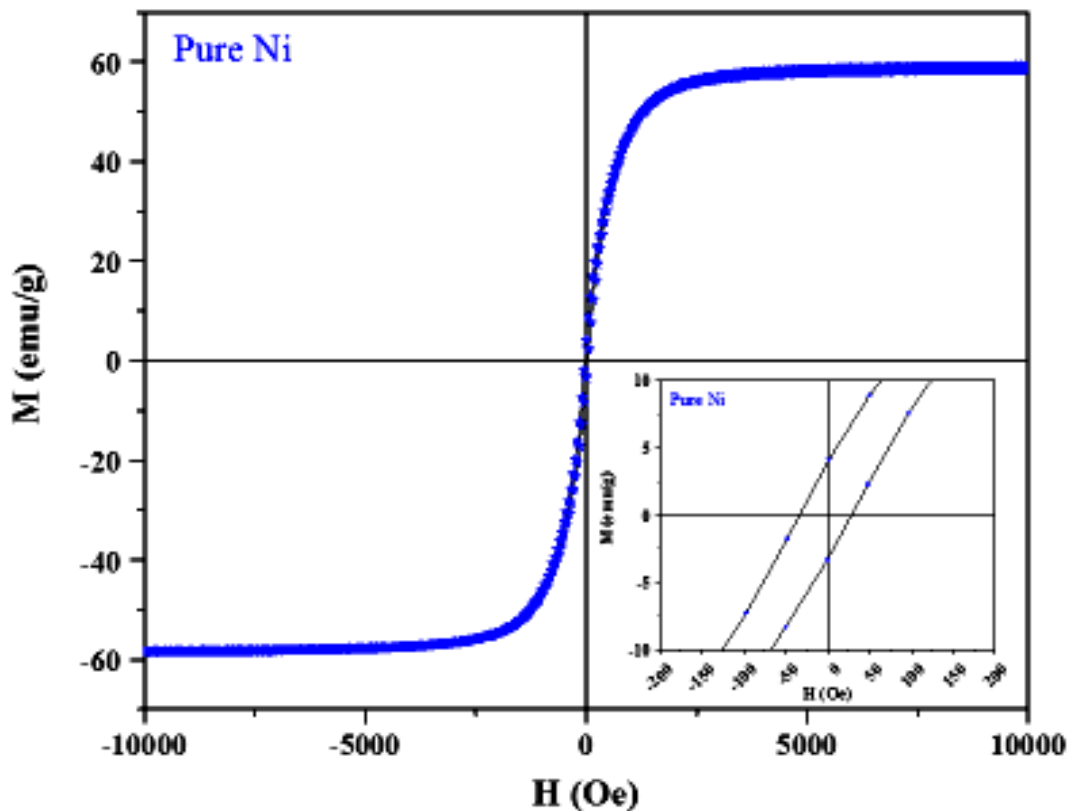


Figure IV.35 : Courbe d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) du Ni pur utilisé dans le broyage.

De même, nous pouvons déterminer les propriétés magnétiques du Ti pur dues à la boucle d'hystérésis mesurées à la température ambiante (figure IV.36).

Il est clair que le Ti pur est paramagnétique avec des valeurs extrêmement faibles de l'aimantation à saturation $M_s = 0.2652 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$, l'aimantation rémanente $M_r = 36.90 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ et le champ coercitif, $H_c = 26.76 \text{ Oe}$ proche des valeurs de Ni.

Dans les matériaux paramagnétiques, quelques-uns des atomes ou des ions dans le matériau ont un moment magnétique permanent en raison des électrons non appariés dans des couches électroniques partiellement remplies [30].

Toutefois, les moments magnétiques individuels ne sont pas ordonnés magnétiquement, et l'aimantation est nulle lorsque le champ est supprimé.

En présence d'un champ, il y a maintenant un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique, ce qui conduit à une aimantation positive et une susceptibilité positive.

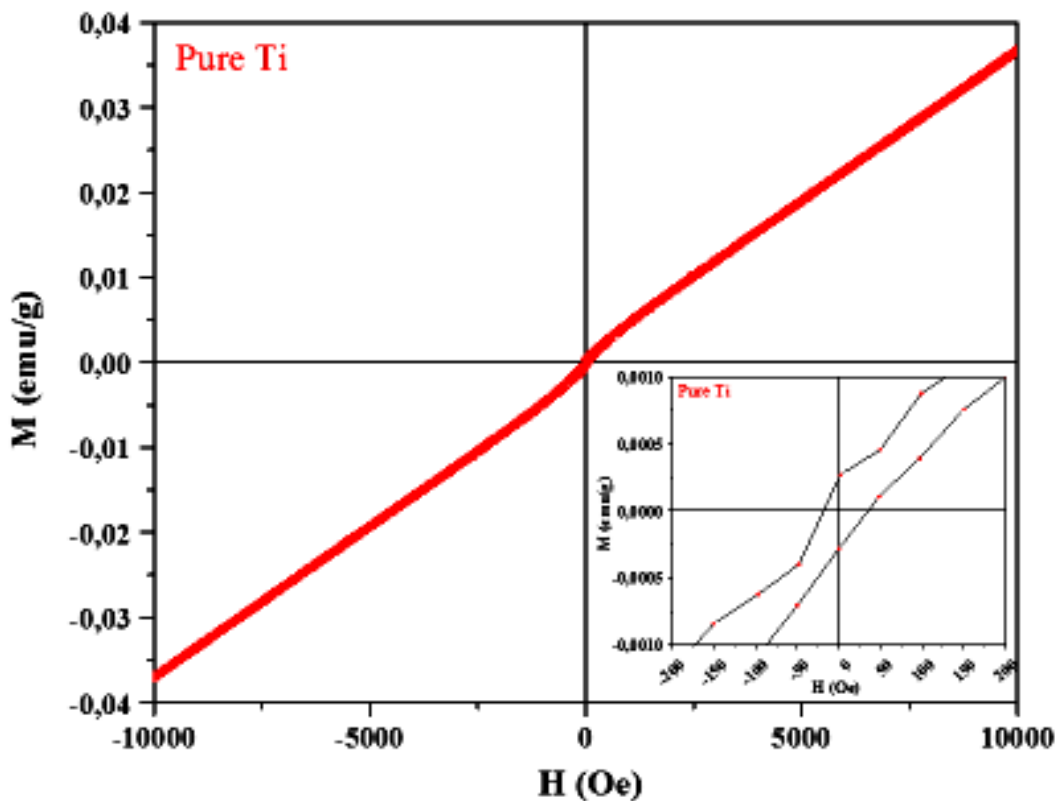


Figure IV.36 : Courbe d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) du Ti pur utilisé dans le broyage.

IV.3.2 Couplage d'échange interfacial

Le décalage du cycle d'hystérésis selon l'axe facile correspondant à la valeur du champ d'échange et par une rotation cohérente de l'aimantation selon l'axe difficile montre le couplage d'échange interfacial entre une couche Ni et une couche Ti (figure IV.37).

On peut expliquer cet effet par les changements des propriétés structurales et microstructurales sur les particules de la poudre broyée.

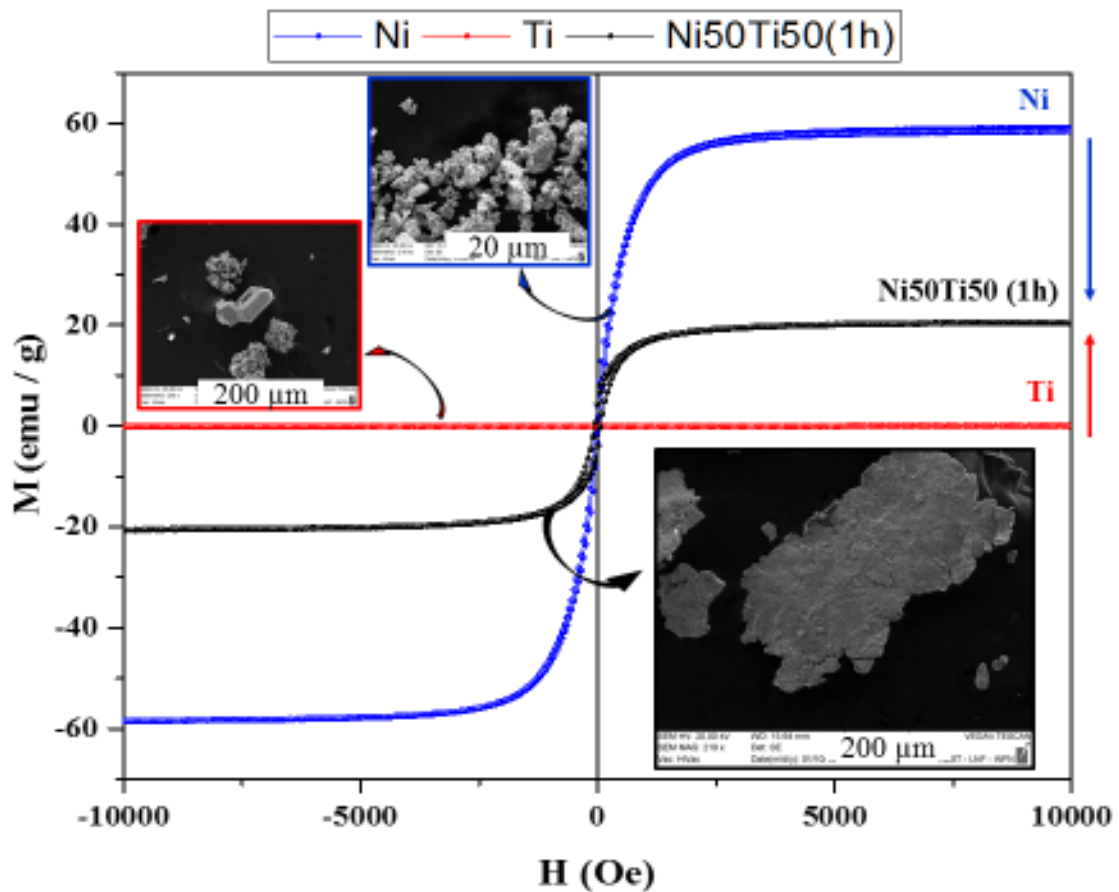


Figure IV.37 : Couplage d'échange interfacial entre une couche Ni et une couche Ti.

IV. 3. 3 Courbes Aimantation-Champ magnétique (M-H):

Un changement considérable du comportement magnétique est observé pour les matériaux ferromagnétiques nanocristallins par rapport aux matériaux conventionnels, qui dépendent fortement de nombreux paramètres tels que la composition chimique, la composition des phases, la texture cristallographique, la contrainte interne, l'anisotropie des particules et distribution de la taille des particules.

La figure IV.38 montre les boucles d'hystérésis (aimantation M par rapport au champ magnétique appliqué H) pour des poudres de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ broyées (1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72h) mesurées à la température ambiante.

Ces cycles d'hystérésis sigmoïdaux sont généralement observés dans des échantillons nanostructurés avec de petits domaines magnétiques et présentent un comportement ferromagnétique avec une petite boucle d'hystérésis.

Cela est dû à la présence de distorsions structurales à l'intérieur des particules. Les petites pertes d'hystérésis sont des propriétés généralement recherchées dans les matériaux magnétiques doux.

On remarque que toutes les poudres broyées présentent un comportement ferromagnétique et que les propriétés magnétiques sont très sensibles au temps du broyage, dû à plusieurs facteurs:

- (1) A l'évolution de la composition des phases (cristallisation de la phase amorphe, formation de nouvelles phases et changements de la compositions des phases)
- (2) Aux variations des paramètres de maille des phases formées à cause de la formation de SS, des phases nanocristallines et de la phase amorphe.
- (3) Variation des paramètres microstructuraux telle que la taille des particules, microdéformations, etc...).

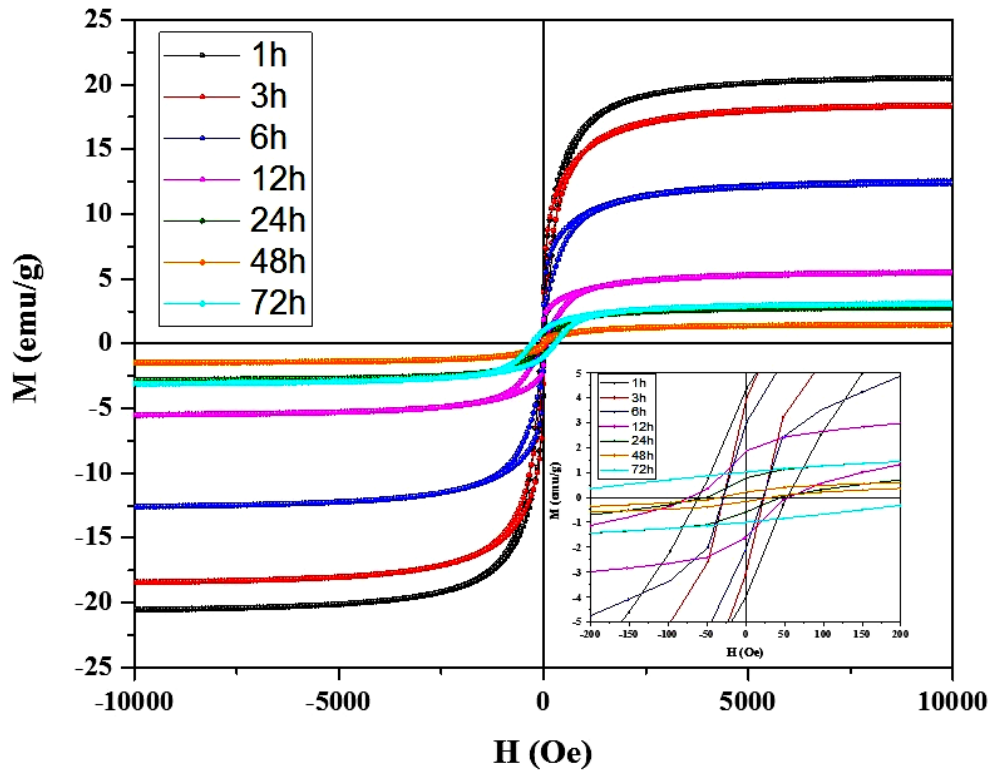


Figure IV.38 : Boucles d'hystérésis (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) pour des poudres de $Ni_{50}Ti_{50}$ broyées (1, 3, 6, 12, 24, 48 et 72h) mesurées à la température ambiante.

On remarque que les boucles d'hystérésis diminuent avec la progression du temps de broyage de 1 à 48h, puis augmentent soudainement après 72h (figure IV.39).

La réduction de la taille des particules au régime nanométrique implique des changements dans leur comportement magnétique, soit sous forme de particules individuelles dispersées dans une matrice magnétique ou non magnétique, soit appartenant à des agrégats de particules [31, 32].

En effet, cette échelle de taille nous amène à reconsidérer des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité dans le temps de la direction d'aimantation, l'influence des moments sur la surface ou par une anisotropie magnétique devant l'anisotropie magnéto-cristalline [33].

Le comportement magnétique des particules nanométriques apparaît donc plus sensible que celui des particules massives sous l'influence des perturbations externes (influence magnétique des particules voisines, température, champ externe, adsorption à la surface).

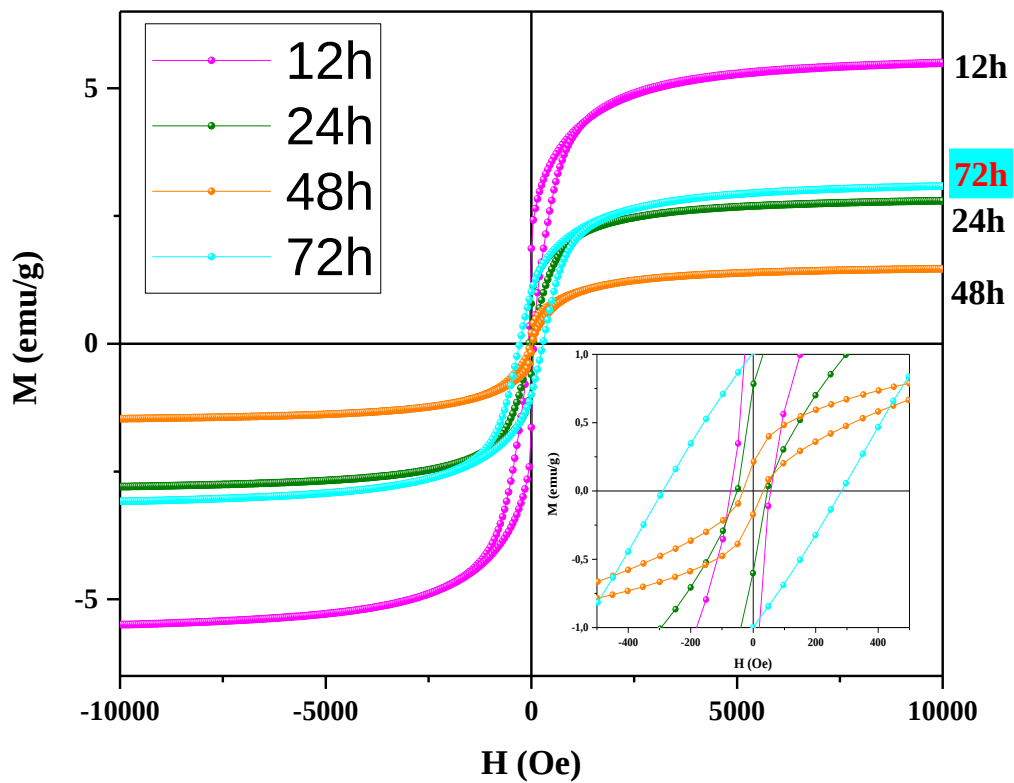


Figure IV.39 : Boucles d'hystérésis pour des poudres de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ broyées (12, 24, 48 et 72h).

IV.3.4 Variations de l'aimantation rémanente (M_r) en fonction du temps de broyage

Pour les matériaux ferromagnétiques, on observe le fait qu'après saturation quand le champ est descendu à zéro, que l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Par conséquent, quand le champ appliqué est ramené à zéro, le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_r).

La variation de l'aimantation rémanente, M_r , en fonction du temps de broyage pour $Ni_{50}Ti_{50}$ est présentée à la figure IV.40.

On peut observer que la valeur de M_r diminue rapidement jusqu'à 48 h de broyage pour atteindre 0.188Oe puis augmente légèrement jusqu'à 1.006Oe après 72 h de broyage. La diminution importante de M_r durant le premier stade est liée à l'affinement de la taille des grains [34].

L'augmentation de M_r après 72h est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts (dislocations, joints de grains et précipités) et l'augmentation de la proportion des phases martensite et austénite avec la diminution de la phase amorphe (Figure IV.44) [34].

L'augmentation de M_r après 72h, reflète que la valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début du broyage (magnétocristalline, de forme et magnétoélastique).

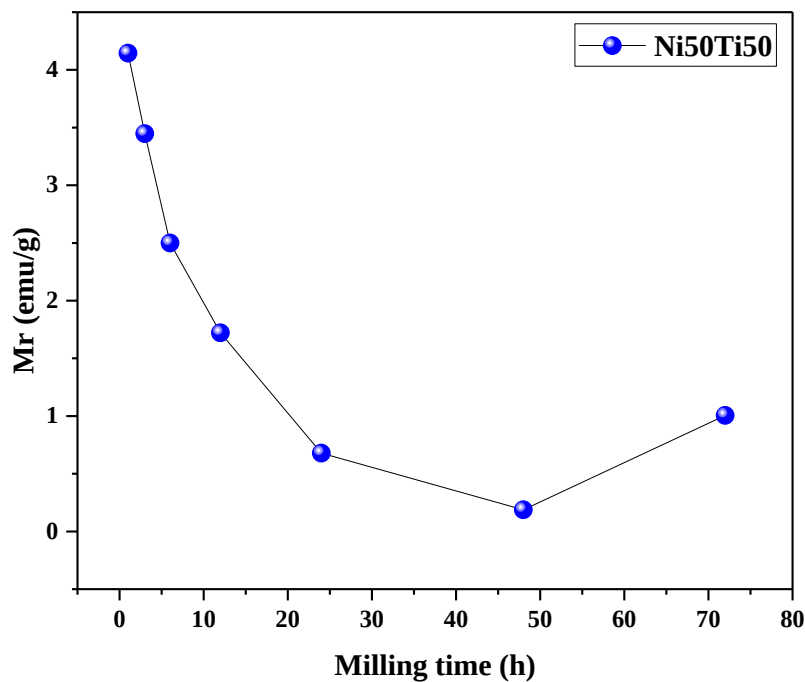


Figure IV.40 : *Variation de l'aimantation rémanente, M_r , en fonction du temps de broyage pour $Ni_{50}Ti_{50}$.*

IV.3.5 Variations de l'aimantation à saturation (M_s) en fonction du temps de broyage

La figure IV.42 présente la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage pour $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$. Cette dernière représente l'aimantation maximale obtenue lorsque tous les moments magnétiques du matériau sont alignés dans le sens du champ appliqué.

On peut observer les mêmes sens de variation que pour M_r . La valeur M_s diminue rapidement jusqu'à 12 h de broyage atteignant 5.56 emu/g, puis décroît modérément jusqu'à 48h suivie d'une légère augmentation à 72h.

La diminution de M_s durant le premier stade (de 1 à 48h) suggère un changement remarquable du moment magnétique (qui dépend de la coordination atomique ou l'environnement électronique [35]), dû à la modification de la structure cristalline et la configuration électronique de plus proches voisins des éléments Ni et Ti.

Pendant les premiers temps de broyage (jusqu'à 24h), on observe une réduction importante de la taille des grains ($\sim 7\text{nm}$), avec une augmentation de la fraction volumique de la phase désordonnée type-amorphe (89.23% après 48 h de broyage), accompagnée par une diminution de celle de la phase cristalline des éléments purs Ni et Ti.

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties :

- Un noyau cristallin possédant des propriétés identiques à celles des matériaux massifs (avec structure, paramètre de maille, etc.), mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance.
- Une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, impuretés,...) [31].

Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures. L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'interaction magnétique entre les cristallites voisines. Cette interaction magnétique essaie d'aligner l'aimantation de toutes les cristallites dans une même direction.

Le fait que les différentes cristallites soient orientées aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques cristallites et que l'anisotropie magnéto-cristalline n'a pas une direction précise [33].

L'énergie d'anisotropie de surface peut avoir une influence très importante dès lors que le nombre d'atomes de surface devient important. L'anisotropie de surface poussant à orienter les moments magnétiques dans une direction différente de ceux du cœur, diminuant d'autant la contribution à l'aimantation des nanoparticules [36].

La diminution de M_s peut être expliquée par le fait que dans ce domaine l'anisotropie magnéto-cristalline est affaiblie. Il est visible que la variation de la taille des cristallites et le taux des contraintes induites par le broyage mécanique présentent une saturation.

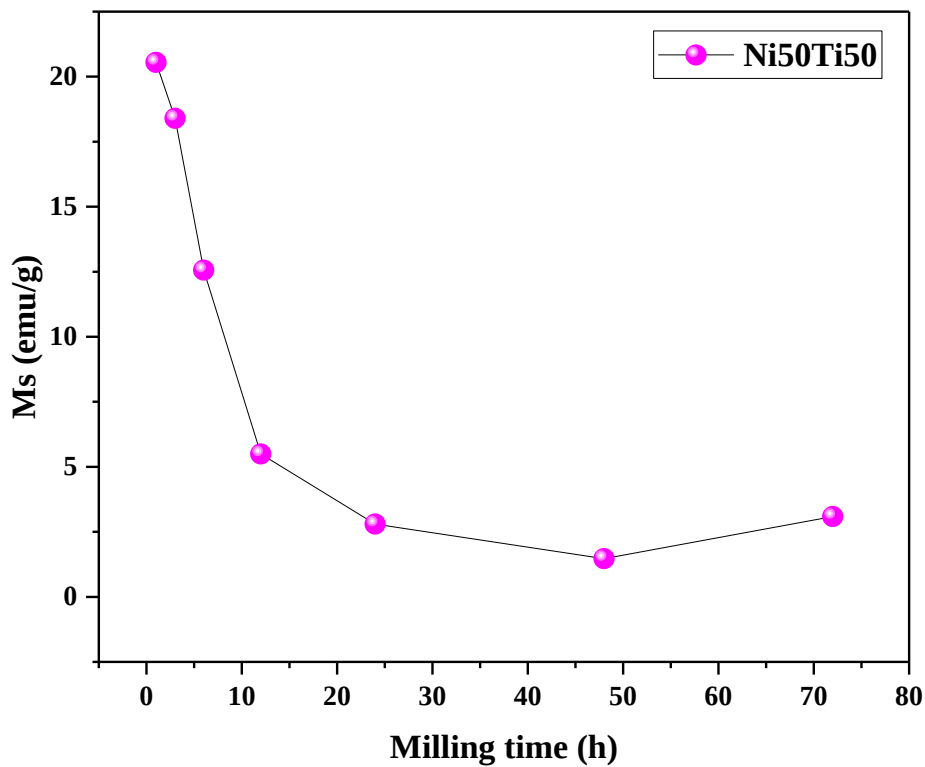


Figure IV.41 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage pour $Ni_{50}Ti_{50}$.

IV.3.6 Variations de Champ coercitif, H_c en fonction du temps de broyage :

La figure IV.42 montre les changements de la coercivité (H_c) pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage. Les changements de H_c sont principalement la conséquence des conditions d'élaboration et leur explication est liée à l'évolution de la microstructure qui affecte les poudres pendant le broyage mécanique [29].

On constate que la valeur de H_c a diminué de 57.2 (Oe) à 25.43(Oe) dans les 6 premières heures de broyage. Généralement, une combinaison de différents facteurs affecte la coercivité pendant le broyage.

A ce stade, la réduction de H_c peut être attribuée à la présence d'atomes de Ti paramagnétiques à travers l'épinglage des parois du domaine magnétique.

La réduction de H_c peut être attribuée à la réduction de la taille des cristallites et aux micro-contraintes (30 nm et 0.005%, respectivement) en accord avec les prédictions du modèle d'anisotropie aléatoire [38], ainsi qu'à la déviation de l'espacement interatomique dans la phase amorphe [39].

Entre 6 et 12 heures de broyage, l'augmentation de la coercivité H_c est due à la microstructure interne, et aux défauts produits lors du broyage [37].

Après 12 heures de broyage, la coercivité H_c subit une légère diminution (à 48 heures de broyage), suivie d'une augmentation.

Ce comportement peut être attribué à l'affinement de la taille des grains, à l'introduction de plusieurs défauts structuraux et microstructuraux et au fait que la taille des grains dépasse l'épaisseur de la paroi du domaine quelques nanomètres. En conséquence, les limites de grain agissent comme des obstacles au mouvement de la paroi du domaine.

L'augmentation de H_c entre 48 et 72 heures de broyage peut être due à l'augmentation de la proportion de la phase martensitique avec une microstructure plus fine (Figure IV.43), une autre raison de l'augmentation du H_c peut être due à la fragmentation des particules magnétiques durant le processus de broyage qui conduit à un système ferromagnétique hétérogène où les grains ferromagnétiques sont riches en Ni. Ainsi, le couplage entre les grains ferromagnétiques devient moins efficace, donnant lieu au durcissement observé.

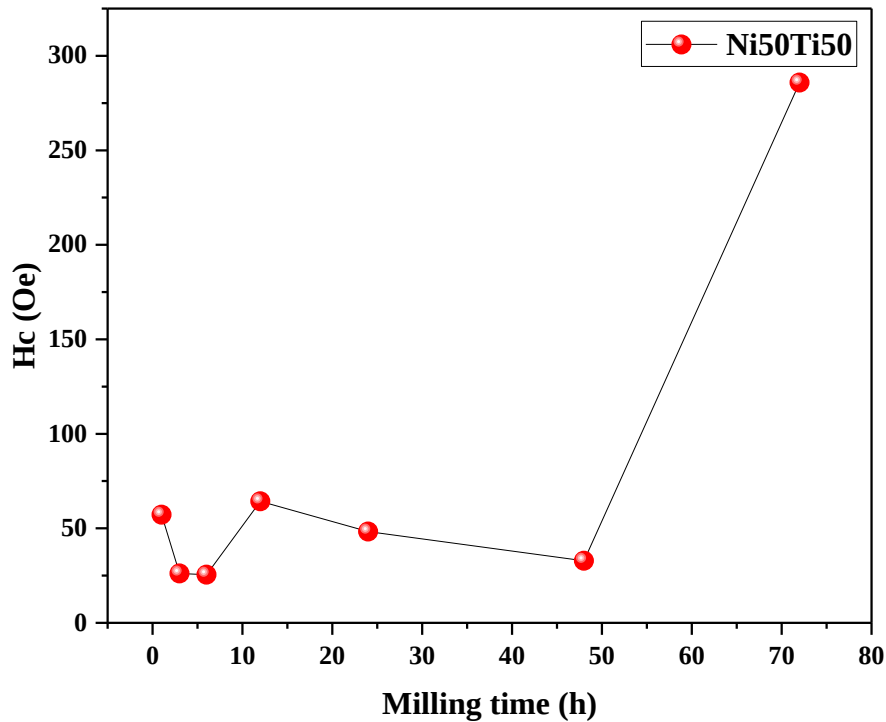


Figure IV.42 : Variation de coercivité (H_c) pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.

IV.3.7 Influence de la proportion des phases sur les propriétés magnétiques (H_c , M_r et M_s) :

IV.3.7.1 Variation de H_c avec les phases produites

La figure IV.43 montre les changements de H_c et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage, faisant apparaître des changements significatifs de la valeur de H_c . Cette figure peut être divisée en cinq domaines:

1 - la première phase de 1 à 6 heures, nous notons que le changement dans les proportions des phases affecte le changement de H_c par une diminution continue jusqu'à 25.43 Oe.

2 - la deuxième étape de 6 à 12 heures, à ce stade, la valeur de H_c augmente jusqu'à 64.25 Oe et cette hausse peut être due à l'émergence de la phase martensitique (6.36 %).

3 - Au troisième stade (12 à 24 heures), il y a une légère diminution de Hc jusqu'à 48.27 Oe avec une légère augmentation du taux de martensite (9,05 %), cette diminution pouvant s'expliquer par l'émergence de la phase austénite.

4 – Pendant la quatrième phase de 24 à 48 heures, la valeur de Hc continue de décroître jusqu'à 32.8 Oe avec une légère diminution de martensite (5.27 %) et l'augmentation de l'austénite (5.45 %) ; nous pouvons déduire de ces résultats que l'apparition de la phase austénitique contribue à la diminution de la valeur de Hc.

5- La dernière phase (48 à 72 heures), cette phase est caractérisée par une forte augmentation de la valeur de Hc pour atteindre à 285.8 Oe, et peut être due à : (i) la diminution de la quantité de la phase amorphe (ii) et de l'augmentation de la proportion de phase martensitique (21.58 %).

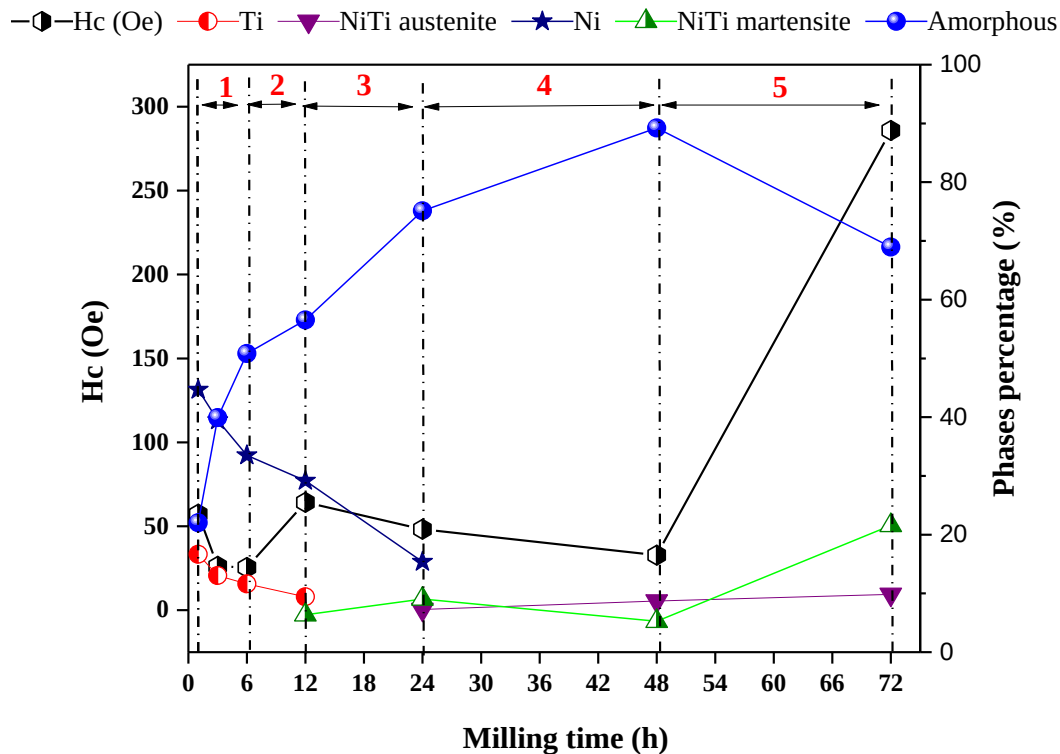


Figure IV.43 : Variation de Hc et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.

IV.3.7.2 Variation de M_s avec les phases produites

La figure IV.44 montre les changements de M_s et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage. On peut y observer principalement deux domaines:

1- Dans la première partie(1 à 48 heures), les valeurs de M_s diminuent avec le temps de broyage.

2 - La deuxième partie, de 48 à 72 heures, se caractérise par une augmentation de la valeur du M_s (de 5.27 % après 48 h à 21.58 % après 72 h) en relation avec une diminution de la quantité de la phase amorphe (68.95 %).

Nous pouvons déduire de ce changement que la valeur de M_s n'est affectée que par la phase amorphe, plus le pourcentage de la phase amorphe est élevé, plus la valeur de M_s est faible.et inversement

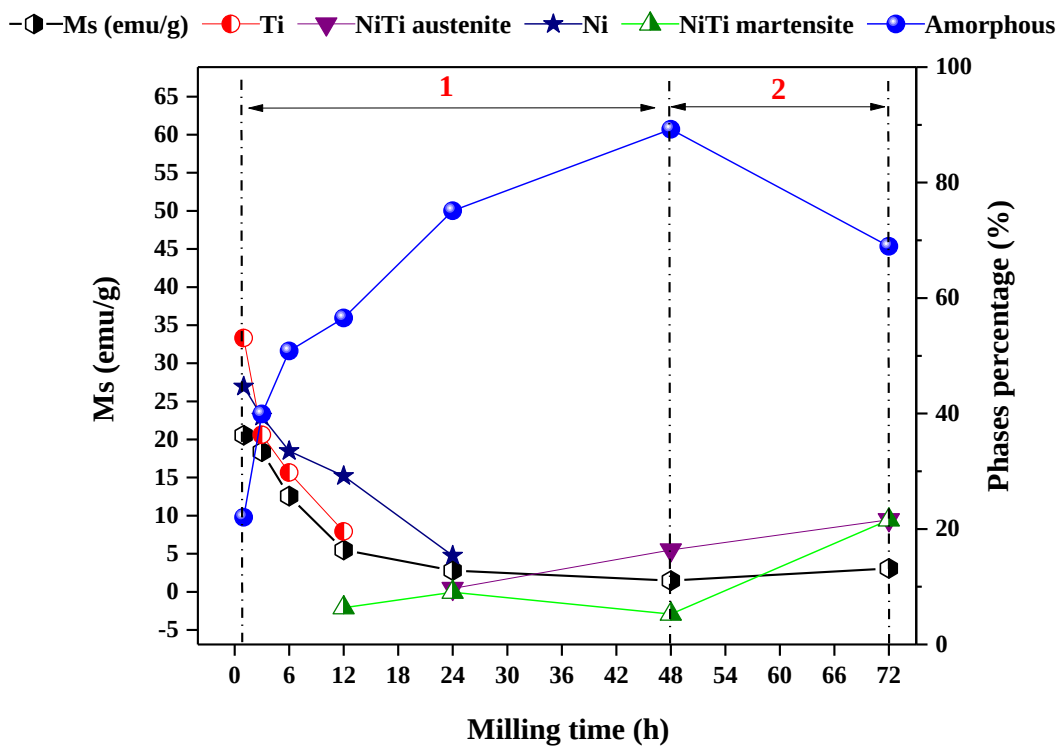


Figure IV.44 : Variation de M_s et proportions des phases pour $Ni_{50}Ti_{50}$ en fonction du temps de broyage.

IV.3.7.2 Variation de Mr avec les phases produites

Les changements de Mr et proportions des phases pour $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ en fonction du temps de broyage sont présentés à la figure IV.45. Cette courbe est divisée en deux.

1 - Dans le premier domaine, on note évidemment que la valeur de Mr diminue avec le temps de broyage jusqu'à 48 heures. Cette diminution peut être corrélée à l'évolution de la fraction amorphe d'où l'absence de direction privilégiée pour l'aimantation [34].

2 - Dans la seconde partie, l'augmentation de Mr augmente et atteint 0.188 emu/g. Elle peut être causée par une diminution de la proportion de la phase amorphe.

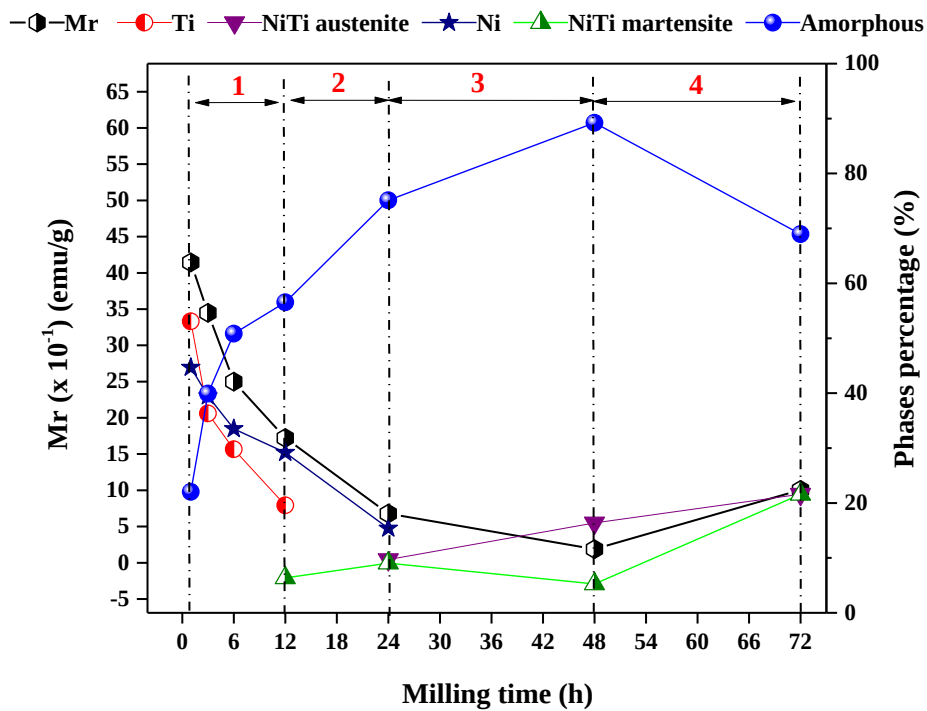


Figure IV.45 : Variation de Mr et proportions des phases pour $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ en fonction du temps de broyage.

IV. 3. 8 Aimantation rémanente réduite (énergie magnétique) :

Le rapport M_r/M_s appelé aimantation rémanente réduite, est un autre paramètre important d'un point de vue magnétique. Ce rapport M_r/M_s est utilisé pour la détermination de l'énergie magnétique.

La variation de l'aimantation rémanente réduite en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure IV.46.

On note que l'aimantation rémanente réduite diminue pendant les trois premières heures de broyage, puis augmente légèrement pour atteindre une valeur de l'ordre de 0.1990 après 6 h de broyage, et après 12h l'augmentation est rapide pour atteindre a 0.3133.

L'augmentation de M_r/M_s observée pour le composé $Ni_{50}Ti_{50}$ après 12 h de broyage est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à la création d'un important taux de défauts de types différents (dislocations, joints de grains,...). Cela peut aussi être dû à l'apparition de la martensite nanocristalline.

Il est important de mentionner que les matériaux destinés à la mémorisation doivent présenter une aimantation rémanente suffisante donc le rapport ($M_r/M_s \rightarrow 1$).

On montre que le rapport M_r/M_s augment en fonction du temps de broyage et nos valeurs (0.3259 après 72h de broyage) sont très élevées par rapport à d'autres systemes [40].

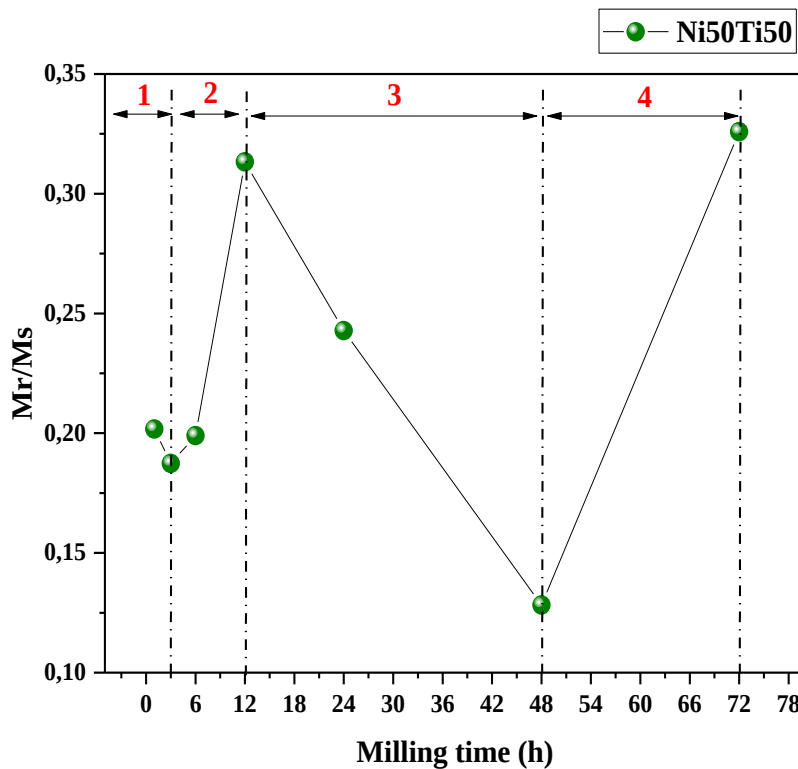


Figure IV.46 : Variation de l'aimantation rémanente réduite (M_r/M_s) en fonction du temps de broyage.

Références:

- [1] Montes, J-M F., Cuevas, G., Cintas, J. : Granular Matter 13:439–446 (2011).
- [2] Loudjani, N., Benchiheub, M., and Bououdina, M.: J. Supercond Nov. Magn., 29: 2717 (2016).
- [3] Arunkumar, S., Kumaravel, P., Velmurugan, C., Senthilkumar, V.: International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volume 25, Number 1, Page 80, (2018).
- [4] Suryanarayana ; C.: Marcel Dekker, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, U.S.A. (2004).
- [5] Djekoun, A., Otmani, A., Bouzabata, B., Bechiri, L., Randrianantoandro, N., Greneche J.M. ,Catalysis Today 113:235–239 (2006).
- [6] Lenin, N., Karthik, A., Sridharpanday, M., Selvam, M., Srither, S- R., Arunmetha, S., Paramasivam, P., Rajendran, V.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397: 281–286 (2016).
- [7] Alijani, F., Amini, R., Ghaffari, M., Alizadeh, M., Okyay, A-K.: Materials and Design 55: 373–380 (2014).
- [8] Lutterotti, L.: 4th Workshop on "Combined Analysis using X-Ray and Neutrons Scattering - Using MAUD Software, Caen, France"--July 8-12, (2013).
- [9] Suryanarayana, C.: Progress Materials Science 1: 46 (2001)
- [10] Edalati, K., Horita, Z.: Acta Materialia 59: 6831–6836 (2011).
- [11] Li, B.-Y., Rong, L-J., Li, Y-Y.: Intermetallics 8: 643_646 (2000).
- [12] Amini, R., Alijani, F., Ghaffari, M., Alizadeh, M., Okyay, AK.: Powder Technology 253 :797-802 (2014).
- [13] Maziarz, W., Dutkiewicz, J., Van Humbeeck, J., Czeppe, T.: Materials Science and Engineering A 375–377: 844–848 (2004).
- [14] Avar, B.: Journal of Non-Crystalline Solids 432 : 246–253 (2016).
- [15] Loudjani, N., Bensebaa, N., Dekhil, L., Alleg, S., Sun~ol, J.J.: Journal of magnetism and magnetic materials 06: 059 (2011).
- [16] Suryanarayana, C.: Rev. Adv. Mater. Sci. 18 : 203-211 (2008).
- [17] Dutta, H., Sen, A., Bhattacharjee, J., Pradhan, SK.: J Alloys Compd 493: 666–71 (2010).
- [18] Langford, JI.: J ApplCrystallogr6:190–6(1973).

- [19] Bachaga, T., Daly, R., Escoda, L., Sunol, J.J., Khitouni, M. Metallurgical and Materials Transactions A 4718 (2013).
- [20] Sort, J., Nogués, J., Suriñach, S., Muñoz, JS., Baró, MD. Materials Science and Engineering A. 375-377 (2004).
- [21] Eldosouky, A., Ikram, A., Mehmood, M-F., Xu, X., Šturm, S., Rožman, K-Ž ., Škulj, Irena.: IEEE Magnetics Letters, 7 : 1 - 5 (2016).
- [22] Tang, X., Chen, R., Li, M., Jin, C., Yin, W., Lee, D., Yan, A.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 445: 49-52 (2018).
- [23] Coehoorn, R., Mooij, P., Duchateauand, K-H., Buschow, J.: Journal of Physique 49 : C-8669(1988).
- [24] Nizan, S., Zahari, S., Fatin, N., Nordin, N-M., Kamarudin, M-S., Sahrim, M., Mahat, M-M., Azman, H-H., Junid, R., Endot, N-A. : AIP Conference Proceedings **1972**, 030026 (2018).
- [25] Bloch, F. : Z. Phys. 74:295(1932).
- [26] Warren, BE., Averbach, BL.: J Appl Phys 21: 595–9 (1950).
- [27] Rietveld, HM.: J Appl Crystallogr 2:65–71 (1969).
- [28] Kersten, M-Z.: Phys. 44:63 (1943).
- [29] Ramakrishna, V-V., Kavita, S., Gautam, R., Ramesh, T., Gopalan, R.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 458: 23-29 (2018).
- [30] Beranger, G., Duffaut, F., Morlet, J., Tiers, J-F.: avec le concours d’Imphy S.A., , ISBN : 2743000775 (1996).
- [31] Suryanarayana, C.: Nanocrystalline materials, Inter. Mater. Rev. 40 :41-64(1995).
- [32] Gleiter, H.: Progres. Mater. Sci., 33: 223-315(1989).
- [33] Liu, J., Shi, M., Lu, J., Anantram, M. P.: Phys. Rev. B 97, 054416 (2018).
- [34] Younes, A. : Thèse doctorat en Physique , Departement de physique, univercité de Annaba (2012).
- [35] Gambardella, P., Rusponi, S., Veronese, M., Dhesi, S-S., Grazioli, C., Dallmeyer, A., Cabria, I., Zeller, R., Dederichs, P-H., Kern, K., Carbone, C., Brune, H., Science. 300: 1130 (2003).
- [36] Kodama, R. H.: Magn. Mater. 200: 359 (1999).
- [37] Delshad Chermahini, M., Sharafi, S., Shokrollahi, H., Zandrahimi, M., Shafyei, A.: J. Alloy Compd.484, 54 (2009).
- [38] Plascak, J.A., Zamora, L.E., Alcazar, G.A.P., Phys. Rev. B61, 3188 (2000).

- [39] Ibn Gharsallah, H., Makhlouf, T., Escoda, L., Suñol, J.J., Khitouni, M.: Eur. Phys. J. Plus 131: 119 (2016).
- [40] Younes, A., Rachid, B., Assia, H., Suñol, J.J., Greneche, J-M.: Annales de Chimie - Science des Matériaux 35/3 : 169-176 (2010).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Des mélanges de poudres $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ ont été réalisés par broyage à haute énergie pour des temps de broyage allant jusqu'à 72 heures dans un broyeur planétaire de type Fritsch «Pulvérisette 7» à partir des éléments purs de nickel et de titane.

La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de 45 μm pour le Nickel (pureté 99,99%), et d'environ 150 μm pour le titane (pureté 99,97%). Ce mélange de poudre a été mis dans deux jarres scellées sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation.

L'évolution morphologique, structurale et microstructurale ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayons X (XRD). Les diagrammes de la diffraction de rayons X sont simulés en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. Les changements des propriétés magnétiques avec le temps de broyage ont été étudiés par mesures magnétiques (VSM).

L'étude de la variation morphologique des poudres, a été suivie par MEB. Avant broyage les particules de Ni, de taille variant de 2 à 110 μm , se caractérisent par des contours irréguliers, tandis que les dimensions des particules de Ti sont comprises entre 20 et 250 μm . Nous notons qu'il existe pour le Ti deux types de particules, dont la majorité se caractérise par des contours irréguliers, et entremêlées et de forme arrondie.

Au début du broyage les poudres sont aplaties. Les plaquettes de particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les espaces inter-lamellaires diminuent et la densité de défauts augmente.

Pour des temps de broyage plus longs, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique avec la formation de solutions solides, des phases nanocristallines (martensite et austénite) et d'une phase amorphe.

Après l'Analyse de la composition chimique par EDS, on montre, pour les premiers temps de broyage (1, 3 et 6h), que les particules plates de Ni et de Ti ont une distribution irrégulière

Conclusion générale

Pour des temps de broyage supérieurs à 12 heures et ce, jusqu'à 72 heures la distribution est plus homogène et cohérente. Dans ce cas nous avons conclu que 12h de broyage est jugé suffisant pour avoir une poudre homogène du mélange $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$.

Une faible contamination par le Fe, due probablement aux outils de broyage (billes, jarres), a été détectée par l'analyse EDS et qui représente environ 1,04 % at. après 72h de broyage. Une quantité élevée d' O_2 a été également détectée, probablement formée durant la manipulation de la poudre à l'air libre et à cause de la grande adhérence de l' O_2 à l'adhésif de carbone utilisé dans l'analyse.

A partir du spectre d'EDS, après 72h de broyage on peut voir une diminution de la concentration de Ni pour atteindre 38,61%, tant dis que la concentration en Ti augmente jusqu'à 51,53 %.

L'étude détaillée des profils de pics de diffraction de rayons X par le programme MAUD, basé sur la méthode de Rietveld, nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées.

Aux premières étapes du broyage, les poudres élémentaires se dissolvent dans la structure dans laquelle les pics de Ti diminuent plus vite que les pics de Ni. Le meilleur raffinement de Rietveld avec les facteurs de qualité du raccord, à savoir $\text{GoF} = 1.20$, a ensuite été réalisé avec les phases suivantes: B19', B2 et phase amorphe caractérisée par une faible taille de cristallite et un taux de microdéformations presque nul.

Le processus d'amorphisation a eu lieu et la fraction de phase amorphe a augmenté pour atteindre sa valeur maximale (~ 89% en poids) à 48 h de broyage.

La nanocristallisation se développe au cours du broyage et la taille des cristallites diminue jusqu'à l'échelle nanométrique (~ 8nm) après 72h de broyage. Pour un temps de broyage prolongé (24 h), l'augmentation des défauts créés (fautes d'empilement, dislocations,...) dans les HCP-Ti (Ni) et CFC-Ni (Ti) conduit aux phases B19 et B2.

La variation relative du paramètre de maille augmente en fonction du temps de broyage pour FCC-Ni (Ti) et HCP-Ti (Ni), mais elle décroît pour les B2 et B19' après 72h de broyage.

Conclusion générale

En conséquence, nous avons démontré que le broyage mécanique est un processus de non-équilibre, où la composition de phase et la transformation du NiTi binaire peuvent être modifiées à partir de celle prédite en utilisant des diagrammes de phase d'équilibre thermodynamique.

Les mesures magnétiques révèlent des fluctuations du champ coercitif H_c , l'aimantation de saturation M_s et de l'aimantation rémanente M_r . Les valeurs respectives du champ coercitif, l'aimantation de saturation et de l'aimantation rémanente, après 72 h de broyage, sont respectivement de l'ordre de: 285.8 Oe, 3.086 emu/g et 1.006 emu/g.

Les résultats de diffraction X (DRX) sont confirmés par mesures magnétiques (VSM). Celles-ci montrent qu'il y a des changements dans les propriétés magnétiques après l'apparition des phases nanocristallines (martensite et austénite) et de la phase amorphe.

Après 72h de broyage, le champ coercitif H_c de la valeur 32,8 augmente pour atteindre 285.8 Oe ; cela a été corrélié avec: (i) la diminution de la quantité de la phase amorphe et (ii) l'augmentation de la proportion de phase martensitique (21,58 %).

Les valeurs de M_s et M_r ne sont affectées que par la phase amorphe, Plus le pourcentage de la phase amorphe est élevé, plus les proportions de M_s et M_r sont faibles.

Le rapport M_r/M_s , utilisé pour la détermination de l'énergie magnétique, augmente en fonction du temps de broyage. Les valeurs (0.3259 après 72h de broyage) sont très élevées par rapport à d'autres systèmes. Cet alliage peut par conséquent être destiné au stockage d'énergie.

En ce qui concerne l'évolution des caractéristiques ferromagnétiques en fonction de la taille des particules, nous pouvons noter une augmentation globale des grandeurs caractéristiques des échantillons avant broyage et celles après broyage, liées à la diminution de la taille des particules qui sont plus fines à la fin du broyage.