

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة باجي مختار - عنابة  
Université Badji Mokhtar-Annaba  
Faculté des Sciences  
Département de Physique  
Laboratoire d'Elaboration et Analyse des Matériaux (LEAM)



## THÈSE

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

**Option : Génie des matériaux et contrôle non destructif**

---

# Caractérisation structurale et microstructurale de nanomatériaux à mémoire de forme de type TiNiCu produits par broyage mécanique à haute énergie

---

Présentée par : **REZGOUN SARRA**

Directeur de thèse: *Mostepha BENCHIHEUB* Pr. U. B.M. Annaba  
Co-directrice de thèse : *Saida CHOUF* Pr. U. B.M. Annaba

*DEVANT LE JURY :*

*Président :* *Abdelaziz AMARA* Pr. U. B.M. Annaba

*Examineurs :* *Mohamed RETIMA* Pr. E.N.S.M.M. Annaba

*Mohamed Yacine DEBILI* Pr. U. B.M. Annaba

Année universitaire : 2020/2021

# *DÉDICACE*

*Je dédie ce modeste travail à*

*Mes très chers parents,  
pour leur soutien indéfectible et leurs  
innombrables sacrifices*

*Ma famille, pour tous leurs encouragements*

*Mes amis, qui se sont battus avec moi jusqu'à  
la fin de cette aventure*

*SARRA*

## ***Remerciements***

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

Ce modeste travail, a été réalisé au laboratoire d'élaboration et analyse des matériaux (LEAM) de l'université Badji Mokhtar, Annaba dirigé par Monsieur ***Mostepha Benchiheb***, Professeur au department de Physique de l'université Badji Mokhtar Annaba, envers qui je suis très reconnaissante de m'y avoir accueillie et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens du laboratoire.

Je tiens, avant tout, à exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse ***les Professeurs Saida Chouf*** et ***Mostepha Benchiheb*** de l'université Badji Mokhtar Annaba pour la confiance qu'ils m'ont prodiguée en dirigeant ce travail. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à leur encontre pour tous leurs précieux conseils, leurs encouragements, leur dynamisme et surtout leurs compétences scientifiques. Leur expérience, leur disponibilité et les nombreuses discussions que nous avons eues, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie ***Abdelaziz AMARA*** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba qui bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur ***Mohamed RETIMA***, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie (ENSMM) de Annaba de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger et d'avoir apporté des suggestions sur ce modeste travail.

Mes remerciements vont également au Professeur ***Mohamed Yacine DEBILI*** de l'université Badji Mokhtar Annaba pour avoir examiné le présent document. C'est un honneur de l'avoir comme membre de jury de cette thèse.

Je ne saurais oublier d'exprimer mon immense gratitude au ***Professeur Mohamed Boudina*** de l'université de Bahrein pour son aide tout au long de ce travail et ses encouragements continus, ainsi que pour les précieux conseils et suggestions. Je ne saurais oublier sa précieuse contribution aux mesures magnétiques apportées dans cette thèse.

Que le Docteur ***El Fahem Sakher***, enseignant-chercheur à l'université d'Adrar trouve

toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et conseils qu'il m'a prodigués tout le long de ce travail.

Mes remerciements vont à toute l'équipe du laboratoire LEAM en particulier les Professeurs *Soliman Belkahla*, *Amar Boudour* et *youcef Boumaiza* pour leur esprit d'équipe et leur soutien inconditionnel.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de l' ENSMM qui ont contribué à ma formation pour leur soutien et leur esprit scientifique.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide précieuse de plusieurs personnes à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance. Je ne saurais ainsi oublier le personnel du **CRTI Annaba et Alger** pour leur contribution à l'élaboration de certains échantillons utilisés dans ce travail. Que Monsieur Mohamed Boulekraa chercheur au **CRTI Annaba** trouve ici mes remerciements pour son aide précieuse.

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 débudent leur thèse.

Enfin, J'exprime ma très profonde reconnaissance à mes parents, pour qui, aucun mot ne saurait témoigner de l'étendu des sentiments que j'éprouve à leur égard. Je souhaite que **DIEU** leur préserve une longue vie. Ce sont eux qui m'ont toujours comprise, encouragée et ont eu confiance en moi. Je les remercie de tout mon cœur.

**SARRA**

## ***Abstract:***

In the current study, Ti-Ni-Cu alloy powders were prepared by mechanical alloying using high-energy planetary ball mill under argon atmosphere. The effects of milling time on the evolution of structure, microstructure, and magnetic properties were analysed. Morphological observations indicated a narrow particle size distribution and homogeneous shape. According to the Rietveld analysis, during early milling stage (1–6 h), the milled powder consists of Ti-based solid solution [HCP-Ti(Ni,Cu)], Ni based solid solution [FCC-Ni(Ti,Cu)], Cu-based solid solution [FCC-Cu(Ti,Ni)], and amorphous phase (28.52 wt%). For prolonged milling time, the NiTiCu ( $\beta$ 19) was achieved from the pre-formed phases.

Moreover, microstructural parameters varied considerably with milling time; the crystallite size  $\langle L \rangle$  was found to decrease to the nanoscale range, Ti (41), Ni (21 nm), Cu (16 nm), and  $\beta$ 19 (29 nm), while the microstrain  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  increased due to the deformations and defects induced during the milling process.

Magnetic measurements indicated that all powders exhibited a ferromagnetic behaviour irrespective of milling time whereas the corresponding magnetic parameters were found very sensitive to the milling time. This was associated with particle size refinement in addition to the phase composition and the amount of the amorphous phase; the higher the percentage of the amorphous phase was, the lower the values of  $M_s$  and  $M_r$

**Keywords** TiNiCu shape memory alloy , Mechanical alloying , Amorphisation , Microstructure , Ferromagnetic order .

## *Résumé*

Dans la présente étude, des poudres d'alliage Ti-Ni-Cu ont été préparées par broyage mécanique à haute énergie à l'aide d'un broyeur planétaire sous atmosphère d'argon. Les effets du temps de broyage sur l'évolution de la structure, de la microstructure et des propriétés magnétiques ont été analysés. Les observations morphologiques ont indiqué une distribution granulométrique fine et une forme homogène. L'analyse de Rietveld, pendant la première étape de broyage (1–6 h), de la poudre broyée<sup>s</sup> montre l'existence d'une solution solide à base de Ti [HCP-Ti (Ni, Cu)], d'une solution solide à base de Ni [FCC-Ni (Ti, Cu) ], d'une solution solide à base de Cu [FCC-Cu (Ti, Ni)] et d'une phase amorphe (28,52% en poids). Pour un temps de broyage prolongé, la phase martensitique NiTiCu ( $\beta$ 19) a été obtenue à partir des phases préformées.

La variation des différents paramètres microstructuraux avec le temps de broyage a été étudiée dans ce travail. La taille des cristallites  $\langle L \rangle$  obtenus diminue jusqu'à l'échelle nanométrique pendant le broyage. Les résultats obtenus sont pour le Ti (41), Ni (21 nm), Cu (16 nm) et  $\beta$ 19 (29 nm). Quant aux microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  nous observons une forte augmentation en raison des déformations sévères et défauts induits pendant le processus de broyage.

Des mesures magnétiques ont indiqué que toutes les poudres présentaient un comportement ferromagnétique quel que soit le temps de broyage ainsi que les paramètres magnétiques correspondants se sont révélés très sensibles au temps de broyage. Ceci était associé à un raffinement de la taille des particules en plus de la composition de phase et de la quantité de phase amorphe; plus le pourcentage de phase amorphe était élevé, plus les valeurs de  $M_s$  et  $M_r$  devenaient plus basses.

Mots clés : Alliage à mémoire de forme TiNiCu , Mécano - alliage , Amorphisation , Microstructure , Ordre ferromagnétique.

## الملخص

في هذه الدراسة تم تحضير مساحيق بواسطة طحن ميكانيكي عالي الطاقة باستخدام مطحنة كوكبية تحت جو ارجون. تم تحليل اثار وقت الطحن على تطور الهيكل والبنية الدقيقة و الخصائص المغناطيسية. اشارت الملاحظة المورفولوجية الى توزيع دقيق لحجم الجسيمات وشكل متجانس. اظهر تحليل رايتفالد اثناء الساعات الأولى من الطحن (1-6 ساعات) وجود محلول صلب يعتمد على النيكال و النحاس و الطور الغير متبلو بالمئة 28.52. لوقت طحن مطول فقد تم الحصول على المارثونسييت من مراحل التشكيل السابق .

تمت دراسة تباين المعلومات الهيكلية المجهرية المختلفة مع وقت الطحن في هذا العمل . حيث يتناقص حجم البلورات التي تم الحصول عليها الى المقياس النانومتري اثناء الطحن . اما بالنسبة للتشوهات الدقيقة فاننا نلاحظ زيادة قوية بسبب التشوهات الشديدة والعيوب التي تحدث أثناء عملية الطحن

اشارت القياسات المغناطيسية إلى أن جميع المساحيق أظهرت سلوكاً مغناطيسياً حديدياً بغض النظر عن وقت الطحن بينما تم العثور على أن الخصائص المغناطيسية تكون حساسة جداً لمدة الطحن. كان هذا مرتبطاً بتقليص حجم الجسيمات بالإضافة إلى تكوين الطور وكمية الطور غير المتبلور ؛ كلما زادت النسبة المئوية للطور غير المتبلور ،  
Ms و Mr تناقصت قيمة

، سبيكة ميكانيكية ، غير متبلور ، بنية مجهرية. ترتيب المغناطيسية TiNiCu لكلمات الرئيسية سبيكة ذاكرة على شكل الحديدية

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	<i>Températures et hystérésis de la transformation.</i>	6
I.2	<i>Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.</i>	7
I.3	<i>Courbes de puissance dégagée et absorbée en fonction de la température (enthalpie de transformation) pour un cycle de transformation.</i>	7
I.4	<i>Représentation schématique de la formation d'une plaquette de martensite.</i>	8
I.5	<i>Représentation de la déformation macroscopique pendant la transformation.</i>	9
I.6	<i>Variantes auto-accommodantes (a): à deux dimensions.(b): à trois dimensions.</i>	9
I.7	<i>Variation schématique de l'énergie libre en fonction de la température pour la phase mère (A) et la martensite (M).</i>	10
I.8	<i>Diverses catégories de transformations martensitiques illustrées par les variations du taux transformé en fonction de la température. (a) transformation à forte hystérésis <math>M_f &lt; M_s &lt; A_s &lt; A_f</math> (ex: Fe-Ni 30%) (b) transformation à faible hystérésis peu étalée <math>M_f &lt; M_s &lt; A_s &lt; A_f</math> (ex: Au-Cd 47,5%) (c) transformation à faible hystérésis très étalée <math>M_f &lt; A_s &lt; M_s &lt; A_f</math> (ex: Fe-Pt).</i>	13
I.9	<i>Transformation martensitique suivie par la mesure de la magnétisation M d'un alliage Fe 22,5% at Pt. (a) Transformation martensitique thermoélastique à faible hystérésis pour un alliage ordonné.(b) Transformation martensitique non thermoélastique (irréversible) à forte hystérésis pour un alliage désordonné.</i>	14
I.10	<i>Variation de la contrainte <math>\sigma</math> en fonction de la température.</i>	15
I.11	<i>Chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens : (a) diagramme d'état, (b) courbe contrainte déformation.</i>	17



I.12	<i>Illustration de l'effet mémoire double sens assisté.</i>	18
I.13	<i>Illustration de l'effet mémoire double sens nom assisté.</i>	18
I. 14	<i>Représentation de l'effet superélastique.</i>	20
I.15	<i>Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide.</i>	20
I.16	<i>Frottement intérieur d'un AMF en fonction de la température.</i>	21
I.17	<i>Radiographies avant et après traitement à l'aide d'instruments NiTi.</i>	23
I.18	<i>Exemples d'utilisation d'un arc NiTi, carré de section 0,507 mm<sup>2</sup> (Dr. H Rocher De Vadder) a) le jour de la pose ; b) un mois et demi après ; 8 mois après (Dr C Demange).</i>	24
I.19	<i>Différents types d'agrafes osseuses à base d'AMF.</i>	25
I. 20	<i>Radiographie d'un filtre de la veine cave inférieure.</i>	26
I. 21	<i>Filtre Simon de la cave inférieure en vue de dessus et de profil.</i>	26
I. 22	<i>Installation de chevrons en AMF à la sortie des turbines d'un avion Boeing.</i>	27
I.23	<i>Le satellite Clémentine.</i>	27
I. 24	<i>« Superelastic Tire », inspiré par lunaires Apollo Tires.</i>	28
I. 25	<i>Des vêtements plus fonctionnels et intelligents en AMF.</i>	29
I. 26	<i>Micro positionneur en AMF.</i>	29
I. 27	<i>Micro actionneur.</i>	30
I. 28	<i>Valve thermostatée.</i>	30
I.29	<i>Drone urbain.</i>	31
II. 1	<i>Variation de Ms en fonction de la concentration de Ni.</i>	35
II.2	<i>Diagramme d'équilibre de l'alliage TiNi.</i>	39
II.3	<i>Différentes phases apparaissant lors d'un refroidissement continu d'alliages à base de TiNi.</i>	41
II.4	<i>Courbes de résistance électrique en fonction de la température pour trois transformations typiques dans les alliages à base de Ti – Ni (a) transformation B2 – B19'; (b) transformation B2 – R – B19'; (c) Transformation B2 – B19 – B19'.</i>	42
II.5	<i>Structures martensite (B19') et austénite (B<sub>2</sub>) du système NiTi.</i>	45

II.6	<i>Changement structural de l'austénite en phase R.</i>	46
II.7	<i>Structure rhomboédrique de la phase R du NiTi.</i>	46
II.8	<i>Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température Ms.</i>	47
II.9	<p><i>a) Une vue de dessus et de face de la micro pompe. Un aimant cylindrique magnétisé symétriquement a été superposé sur la vue de face.</i></p> <p><i>Les pièces numérotées sont : (1) élément AMF, (2) plaque de base, (3) plaque intérieure, (4) plaque de recouvrement et (5) silicone.</i></p> <p><i>b) Vue schématique en coupe montrant les différentes parties du montage.</i></p>	49
II.10	<i>Pince nanométrique à base d'AMF de TiNiCu.</i>	50
II.11	<i>Différents procédés d'élaborations des alliages nanostructurés à mémoire de forme.</i>	52
III.1	<i>Illustration schématique des transitions possibles entre un composite et les phases amorphe, quasi-cristalline et cristalline en fonction de l'intensité de broyage.</i>	66
III.2	<i>Processus de fracture et de soudage.</i>	68
III.3	<i>Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette7.</i>	70
III.4	<i>Le Microscope Electronique à Balayage, MEB.</i>	71
III.5	<i>Le Microscope Electronique à transmission, MET.</i>	72
III.6	<i>Diffractomètre de type Philips X, Pert.</i>	73
III.7	<i>Mesures magnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » model 3900.</i>	78
IV.1a	<i>Morphologie initiale des poudres pures de Ni (1mm, 100µm et 10µm).</i>	83
IV.1b	<i>Morphologie initiale des poudres pures de Ti (1mm, 200µm et 50µm).</i>	83
IV.1c	<i>Morphologie initiale des poudres pures de Cu.</i>	84
IV.2	<i>Morphologies des poudres Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> pour différents temps de broyage :1, 3, 6, 12, 24, et 48h.</i>	85
IV.3a	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 1h de broyage.</i>	86
IV.3b	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 1h de broyage.</i>	86
IV.3c	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 3h de broyage.</i>	87
IV.3d	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) montrant le soudage à froid et la fracturation après 3h de broyage.</i>	87
IV.3e	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 6h de broyage le phénomène de soudage à froid particule cristalline</i>	88

	<i>fracturée et agglomérats de petites particules.</i>	
IV.3f	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 12h de broyage montrant la présence de l'agglomération de très fines particules.</i>	89
IV.3g	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 24h de broyage montrant la présence de l'agglomération de très finesparticules.</i>	90
IV.3h	<i>Micrographie au MEB des poudres (Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>) après 48h de broyage présentant l'agglomération de très fines particules.</i>	91
IV.4	<i>Cartographie de la distribution des éléments de poudre Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 1h de broyage.</i>	92
IV.5	<i>Cartographie de la distribution des éléments de poudre Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 3h de broyage.</i>	93
IV.6	<i>Cartographie de la distribution des éléments sur une particule Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 6h de broyage.</i>	94
IV.7	<i>Cartographie de la distribution des éléments sur une particule Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 12h de broyage.</i>	95
IV.8	<i>Cartographie et spectre d'EDS de la distribution des éléments sur une particule Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 12h de broyage.</i>	95
IV.9	<i>Spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des agrégats de Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 48h de broyage.</i>	96
IV.10	<i>Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de Ti<sub>50</sub>Ni<sub>43</sub>Cu<sub>7</sub> obtenues après 12h par broyage mécanique.</i>	
IV.11	<i>Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de Ti<sub>50</sub>Ni<sub>43</sub>Cu<sub>7</sub> obtenues après 24h par broyage mécanique.</i>	98
IV.12	<i>Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de Ti<sub>50</sub>Ni<sub>43</sub>Cu<sub>7</sub> obtenues après 48h par broyage mécanique.</i>	98
IV.13	<i>Evolution des diffractogrammes de DRX du mélange Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> broyé après différents temps de broyage.</i>	100
IV.14	<i>Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour le temps de broyage:0h.</i>	102
IV.15	<i>Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage:1h ,3h et 6h.</i>	104
IV.16	<i>Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 12h de broyage.</i>	104
IV.17	<i>Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage après 24h de broyage.</i>	105
IV.18	<i>Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage 48h.</i>	105
IV.19	<i>Evolution des proportions des phases identifiées en fonction du temps de broyage.</i>	107

## Liste des figures

---

IV.20	<i>Evolution de la taille moyenne de cristallite (a) et microdéformation (b) en fonction du temps de broyage.</i>	109
IV.21	<i>Courbe d'hystérésis du Ni pure utilise dans le broyage.</i>	112
IV.22	<i>Courbe d'hystérésis du Ti pure utilise dans le broyage.</i>	113
IV.23	<i>Boucles d'hystérésis (aimantation M par rapport au champ magnétique appliqué H) pour des poudres de Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> broyer (1, 3, 6, 12, 24, et 48h) mesuré a la temperature ambiante.</i>	114
IV.24	<i>Variation de l'aimantation rémanente, Mr, en fonction du temps de broyage pour Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub>.</i>	116
IV.25	<i>Variation de l'aimantation à saturation, Ms, en fonction du temps de broyage pour Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub></i>	117
IV.26	<i>Evolution de la coercivité (Hc) pour Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> en fonction du temps de broyage.</i>	119
IV.27	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite (Mr/Ms) en fonction du temps de broyage.</i>	120

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	<b>Propriétés de l'alliage Ti-Ni</b>	<b>38</b>
<b>IV.1</b>	<b>Proportions des éléments identifiés par EDS agregats de particules après 12h de broyage.</b>	<b>96</b>
<b>IV.2</b>	<b>Proportions des éléments identifiés par EDS des agregats des particules après 48h de broyage</b>	<b>97</b>
<b>IV.3</b>	<b>Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures de Ti , Ni et Cu.</b>	<b>102</b>
<b>IV.4</b>	<b>Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres broyées pour différents temps de broyage .</b>	<b>106</b>

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Les alliages à mémoire de forme</b> .....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Notions générales sur la transformation martensitique.....	4
I.2.1 Définition et terminologie.....	4
I.2.2 Etalement de la transformation.....	8
I.2.3 Caractéristiques macroscopiques.....	8
I.2.4 Caractéristiques microscopiques.....	9
I.3 Thermodynamique de la transition martensitique.....	10
I.4 Germination et croissance.....	11
I.4.1 la germination.....	11
I.4.2 la croissance.....	12
I.5 Classification des transformations martensitiques.....	12
I.5.1 Transformation par Burst.....	12
I.5.2 Transformation martensitique thermoélastique.....	13
I.6 Martensite induite sous contrainte.....	14
I.7 Propriétés fonctionnelles des AMF.....	15
I.7.1 Effet mémoire de forme simple sens.....	16
I.7.2 : Effet mémoire double sens EMDS.....	17
I.7.2.1 : Effet mémoire double sens assisté EMDSA.....	17
I.7.2.2 : Effet mémoire double sens non assisté.....	18
I.7.3 La superélasticité.....	19
I.7.4 Effet d'amortissement.....	20
I.8 Les différentes familles d'alliages à mémoire de forme.....	21
I.9 Applications des alliages à mémoire de forme.....	22
I.9.1 Domaine Biomédical.....	22
I.9.1.1 Applications en Endodontie.....	22
I.9.1.2 Applications en Orthodontie.....	23
I.9.1.3 Applications en Traumatologie.....	24
I.9.1.4 Applications en chirurgie (Filtre de la veine cave inférieure).....	25

I.9.2 Secteur aérospatial.....	26
I.9 .3 Secteur industriel.....	28
I.9.3.1 Industrie textile : Des vêtements plus fonctionnels et ntelligents.....	28
I.9.3.2 Micro positionneur.....	30
I.9.3.3 Micro actionneur.....	30
I.9.3.4 Domotique.....	30
I.9.4 Secteur militaire.....	31
I.9.4 .1 Drone urbain.....	31
Références.....	32
<b>CHAPITRE II : Les alliages TiNiCu et leurs propriétés.....</b>	<b>35</b>
II.1 Introduction.....	35
II.2 L'alliage binaire TiNi.....	36
II.2.1 Généralités sur l'alliage TiNi.....	36
II.2.2 Diagramme d'équilibre.....	37
II.3 Phénomènes de précipitation.....	43
II.4 Cristallographie de l'alliage NiTi.....	44
II.4.1 Phase austénite.....	45
II.4.2 Phase martensite.....	45
II.4.3 Phase R.....	45
II.5. Influence des éléments d'addition.....	47
II.6 Les alliages nanostructurés à mémoire de forme.....	48
II.6.1 Introduction.....	48
II.6.2 Applications des alliages nanostructurés à mémoire de forme.....	48
II.6.2.1 Micropompe à base d'AMF .....	49
II.6.2.2 Pince nanométrique à base d'AMF de TiNiCu.....	50
II.7 Les alliages à mémoire de forme nanostructurés TiNiCu.....	51
II.7.1 Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux.....	51
II.7.2 Elaboration des nanomatériaux à mémoire de forme.....	51
II.7.2.1 Procédés mécaniques.....	52
II.7.2.2 Procédés thermomécaniques.....	53
II.7.2.3 Procédé par fabrication additive.....	53
II.7.2.4 Métallurgie des poudres.....	54
II.8 Effets des nanostructures sur les propriétés de l'alliage TiNiCu.....	55

Références.....	57
<b>CHAPITRE III : Méthodes d'élaboration &amp; de caractérisation.....</b>	<b>63</b>
III.1.- Synthèse des nanomatériaux par broyage mécanique à haute énergie.....	63
III.1.1.- Introduction.....	63
III.1.2.- Le broyage mécanique à haute énergie (mécano synthèse).....	64
III.1.2.1.-Différents types de broyage à haute énergie.....	64
III.1.2.2.-Types de broyeurs.....	65
III.1.2.3.- Paramètres influant sur la formation des nanomatériaux.....	65
III.1.2.3.1.-Nature des poudres.....	65
III.1.2.3.2.-Intensité de broyage.....	66
III.1.2.3.3.-Température de broyage.....	67
III.1.2.3.4.-Temps de broyage.....	67
III.1.2.3.5.-Rapport masse des billes/masse des poudres.....	67
III.1.2.3.6.-Atmosphère de broyage.....	67
III.1.2.3.7.-Contamination de la poudre.....	67
III.1.3. Mécanismes de formation des nanomatériaux par mécano synthèse....	68
III.1.3.1. Evolution macrostructurale de la poudre.....	68
III.1.3.2. Evolution microstructurale de la poudre.....	69
III.1.4. Broyeur utilisé.....	69
III.1.5. Conditions d'élaboration .....	70
III. 2. Techniques de caractérisation des poudres utilisées.....	70
III.2.1. Microscope électronique à balayage .....	71
III.2.2. Microscopie électronique à transmission.....	71
III.2.3. Diffraction des rayons X .....	72
III.2.3.1. Diffractomètre utilisé.....	72
III.2.3.2. Affinement des diffractogrammes X (Méthode de Rietveld).....	73
III.2.3.2.1. Fonction de profil des pics de diffraction.....	74
III.2.3.2.2. Elargissement des profils de pics de diffraction.....	76
III.2.4. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM).....	77
Références.....	79
<b>CHAPITRE IV : Partie résultats et discussion</b>	<b>82</b>
IV.1 Introduction .....	82
IV.2 Etude morphologique par MEB.....	82



## Table des matieres

---

IV.2.1 Morphologie des éléments purs.....	82
IV.2.2 Morphologie des poudres broyées .....	84
IV.2.3 Analyse de la composition chimique par EDX.....	92
IV.3 Caractérisation de la structure et de la morphologie des particules par MET.....	97
IV.4 Analyse des diffractogrammes des rayons X des poudres broyées par la méthode de Rietveld.....	99
IV.4.1 Détermination des diffractogrammes de RX des poudres broyées.....	99
IV.4.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures.....	103
IV.4.3 Evolution des phases obtenues en fonction du temps de broyage.....	107
IV.4.4 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...	109
IV.5 Etude magnétique.....	110
IV.5.1 Généralités.....	110
IV.5.2 Cycles d'hystérésis Aimantation – champ magnétique des éléments purs (Ni, Ti et Cu).....	112
IV.5.3 Courbes Aimantation-Champ magnétique (M-H).....	113
IV.5.4 Variations de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) en fonction du temps de broyage.....	115
IV.5.5 Variations de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) en fonction du temps de broyage.....	117
IV.5.6 Variations de Champ coercitif, $H_c$ en fonction du temps de broyage.....	118
IV.5.7 Aimantations rémanentes réduites (énergie magnétique).....	120
Références .....	121
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>125</b>

## Introduction générale

Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été consacrée aux alliages à mémoire de forme (AMF) à base de NiTi, en raison de leurs excellentes caractéristiques mécaniques et biocompatibilité qui jouent un rôle incontournable en tant que prothèses dans les domaines du biomédical et en dentisterie, sans oublier les domaines de l'aérospatial, de l'automobile, de la robotique, etc.

Les AMF sont caractérisés par une transition de phase martensitique réversible à partir d'une phase à haute température,  $\beta_2$  austénitique, en une phase martensitique à basse température, la phase  $\beta_1$ . Cette transformation de phase est à la base des applications connues des AMF comme la superélasticité, l'effet mémoire réversible et le fort amortissement. Ces alliages sont élaborés par plusieurs techniques conventionnelles, telles que la fusion par induction sous vide, la pulvérisation, la métallurgie des poudres. Parmi les alliages qui existent, ceux à base de TiNi sont les plus étudiés car étant très prometteurs sur le plan application. Le binaire TiNi, a été le précurseur de tous les AMF qui a vu une application importante dans les années 60 sur les avions de combat F15 pour les ravitailler en carburant en plein vol. Par la suite, d'autres alliages ont été développés dont la base est le binaire TiNi. Ainsi l'ajout du cuivre, en tant que troisième élément, permet d'améliorer la résistance à la corrosion, d'éviter la libération de nickel dans le fluide corporel, stabiliser les propriétés superélastiques et augmenter les performances mécaniques des implants.

Actuellement les recherches s'orientent à trouver des structures nanocristallines afin de pousser au plus haut point les performances des matériaux. De nombreux progrès ont déjà été réalisés, donnant naissance à des matériaux intelligents, en exploitant leurs excellentes caractéristiques nanométriques. Les matériaux à mémoire de forme nanostructurés font partie de cet essor technologique.

L'enjeu de développer des nanomatériaux à mémoire de forme nanostructurés est double. En premier lieu, c'est la miniaturisation de plus en plus exigeante des systèmes qui est à la source de ce développement. En second lieu, c'est la découverte des structures nanométriques, qui a montré que les propriétés des matériaux sont améliorées et renforcées voire des comportements tout à fait nouveaux dans les matériaux nanostructurés. C'est dans ce contexte que s'insère ce travail de thèse qui s'oriente vers l'élaboration d'un AMF de type TiNiCu de

structure nanométrique. La méthode d'élaboration choisie est la mécano synthèse ou broyage mécanique à haute énergie.

Il existe de nombreux procédés d'élaboration des alliages à mémoire de forme nanostructurés parmi lesquels le broyage mécanique à haute énergie est considéré comme un procédé simple et peu coûteux. Il est indiqué pour l'obtention des états hors équilibre de matériaux nanostructurés, phases amorphes et solutions solides sursaturées. Le broyage mécanique permet d'élaborer des alliages difficiles à produire par d'autres techniques, il offre notamment la possibilité d'augmenter les limites de solubilité, à température ambiante, des éléments purs non miscibles. Pendant le processus de broyage, les particules de poudre subissent de sévères déformations plastiques et un grand nombre de défauts sont créés, permettant l'obtention d'alliages amorphes et/ou nanostructurés.

Dans la littérature, peu d'études ont été menées sur la préparation d'alliages TiNiCu à partir de poudres élémentaires par broyage mécanique ce qui a guidé le choix d'étudier l'alliage  $Ti_{50}Ni_{41}Cu_9$  préparé par broyage mécanique sur un broyeur de type Fritch pulvérisette 7.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à étudier l'évolution des phases cristallines, leur composition et les paramètres structuraux / microstructuraux, pendant le broyage mécanique intensif. L'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la morphologie des particules est présentée. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce manuscrit qui se décline en quatre chapitres.

Le premier chapitre introduira naturellement les alliages à mémoire de forme et leurs propriétés exceptionnelles qui sont à l'origine de beaucoup d'applications. Certaines de ces applications sont présentées à la fin de ce chapitre.

Le second chapitre sera dédié aux AMF de type TiNiCu. En premier lieu, l'alliage binaire TiNi est présenté dans ce chapitre, car il est à la base des autres alliages qui en dérivent. Par la suite, seront présentés les alliages nanostructurés TiNiCu et leurs méthodes d'élaboration. Nous insisterons sur les méthodes qui se rapprochent du broyage mécanique à haute énergie qui est le procédé de préparation de nos échantillons d'étude. Ces méthodes d'élaborations d'alliages nanostructurés sont basées sur les déformations plastique à chaud et/ou à froid. Un « état de l'art » est présenté dans ce chapitre concernant l'alliage nanostructuré TiNiCu.

Le chapitre suivant, traitera de la méthode d'élaboration de poudres nanostructurées par broyage mécanique et des techniques de caractérisation utilisées pour mener cette

étude. Nous avons tenu à présenter dans cette partie le broyage mécanique à haute énergie qui est une méthode d'élaboration bien connue des poudres nanostructurées. Les paramètres qui influent sur la qualité des poudres sont présentés dans ce chapitre ce qui nous a permis de choisir un protocole de broyage tout en se référant aux protocoles trouvés dans la littérature. Parmi les caractérisations utilisées, les RX font partie incontournable de cette caractérisation. A ce titre, nous avons utilisé le programme MAUD, qui s'appuie sur la méthode de RIETVELD, pour l'affinement des diffractogrammes dont nous présentons dans ce chapitre quelques notions de base.

Le dernier chapitre regroupera les différents résultats de cette étude. Une étude morphologique des poudres élémentaires broyées en fonction du temps de broyage y est présentée. L'influence du temps de broyage sur les paramètres structuraux et microstructuraux sont discutés dans ce chapitre. Ce dernier sera clôturé par une étude magnétique des poudres broyées. Une conclusion générale, regroupant l'essentiel des résultats obtenus dans cette étude, terminera ce manuscrit.

### CHAPITRE I : LES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME

#### I.1 Introduction

Le premier succès commercial pour l'application d'un alliage à mémoire de forme (AMF) NiTi dans un système d'accouplement de tuyaux (CryoFit <sup>TM</sup>) dans les avions de combat F-14 mis au point en 1969 [1]. La poursuite des recherches a conduit à l'application de NiTi dans l'armée à s'étendre à d'autres domaines tels que le génie civil, biomédical, robotique...etc.

Depuis les années 1970, l'utilisation généralisée des AMF a commencé à émerger dans le secteur biomédical, mais la véritable percée commerciale a eu lieu dans les années 1990 lorsque les stents NiTi SMA ont été développés et largement acceptés par le public [2]

Dans cette partie nous présenterons les concepts généraux propres aux alliages à mémoire de forme (AMF). L'explication des différents mécanismes qui régissent le comportement de ces alliages permettra de mieux comprendre l'intérêt qui leur est porté.

En réalité, la mémoire de forme n'est qu'une des propriétés utilisées dans les applications des AMF. Ces dernières sont intimement liées à une transformation de phase qui a lieu dans ces alliages qui est la transformation martensitique. Il conviendrait donc en premier lieu, d'introduire la théorie de base sur la transformation martensitique puis les principaux comportements fonctionnels des AMF et les applications qui en découlent. Ceci sera l'objet de ce chapitre.

#### I.2 Notions générales sur la transformation martensitique

##### I.2.1 Définition et terminologie

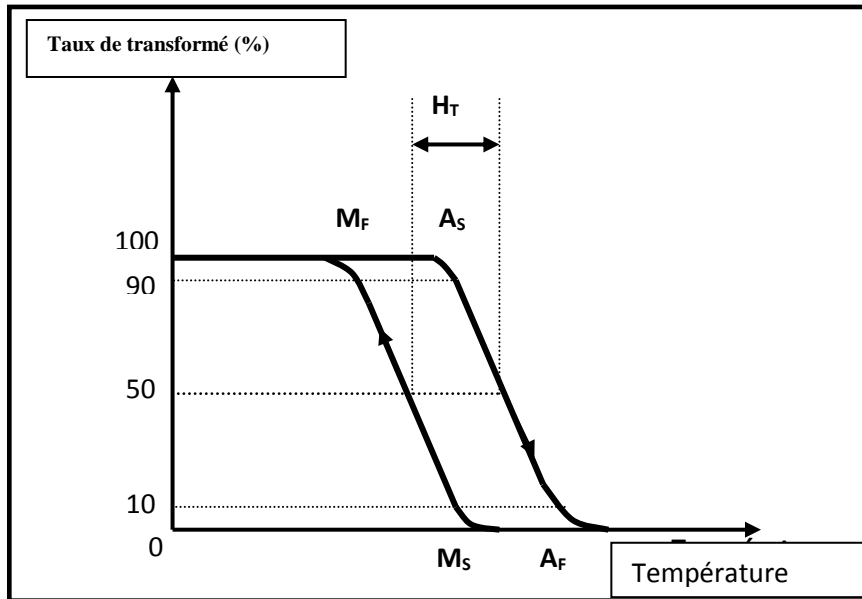
Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement très différent de celui des matériaux usuels. Le nom « mémoire de forme » ne recouvre qu'une partie des différents aspects de leur comportement qui dépend de la nature, de la séquence et le nombre de cycles de chargements thermomécaniques.

Ces matériaux tirent leurs propriétés à l'état solide de l'existence d'une transformation de phase réversible austénite - martensite. Le terme « transformation martensitique » désigne une transition de phase (similaire à celle observée dans les aciers) se produisant dans un certain nombre d'alliages et ayant des caractéristiques particulières décrites par la définition suivante :

- La transformation martensitique est une transformation **displacive, du premier ordre** [3] montrant une déformation **homogène** [4] d'un réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement [3].

- Une transformation *displacive* [4], appelée aussi transformation militaire, est caractérisée par une transformation de la phase mère (austénite) vers une nouvelle structure (martensite) uniquement par un déplacement des atomes inférieur à la distance interatomique. L'absence du phénomène de diffusion, c'est-à-dire, du déplacement atomique sur de longues distances, rend la transformation martensitique quasi-instantanée.
- Une déformation *homogène* signifie que cette déformation, principalement due à un cisaillement, est une conséquence du mouvement coopératif des atomes. Chaque atome se déplaçant vers sa nouvelle position grâce au déplacement des atomes voisins, comme cela se produit lors du maillage. Ainsi, pendant la transformation, il n'y a ni variation du degré d'ordre atomique ni de la composition chimique.
- Une transformation **du premier ordre** présente au moment de la transition, une discontinuité des grandeurs physiques liées aux dérivées premières des potentiels thermodynamiques. Pour un état d'avancement donné de la transformation, il y a donc coexistence de la phase mère et de la phase transformée. Cette coexistence de deux phases différentes met en évidence la présence d'interfaces qui sont des plans invariants en orientation et en dimension, appelés plans d'habitats.

La transformation martensitique n'a pas lieu à température constante en raison de la présence de défauts internes et se développe dans le matériau au fur et à mesure de l'avancement de la transformation. Ce phénomène apparaît, au refroidissement, à une température appelée  $M_s$  (*martensite start*) par nucléation et croissance de la martensite dans la phase mère, et se termine à la température  $M_f$  (*martensite finish*). Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases. A température croissante, la transformation inverse débute à une température  $A_s$  (*austénite start*) pour devenir complète à une température  $A_f$  (*austénite finish*) (V.fig.1). Pendant ce chauffage, le changement de phase de la martensite vers l'austénite se fait avec une hystérésis thermique ( $H_t$ ) en raison de la difficulté de réversion de la martensite en austénite due à des considérations énergétiques et mécaniques (blocage, apparition de défauts, stabilisation, etc.)



*Figure I.1 : Températures et hystérésis de la transformation.*

La transformation martensitique modifie les caractéristiques physiques du matériau. Les températures critiques de transformation  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$  et  $A_f$  peuvent ainsi être déterminées par la mesure de toute propriété physique sensible à cette transformation de phase. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées en pratique dont nous pouvons citer :

- **la résistivité électrique:** de la phase martensitique est en général différente de celle de la phase austénitique. Cette méthode, bien que simple, est très puissante. Elle permet de caractériser la transformation d'une manière très efficace et donne de très bons résultats concernant la transformation (voir figure I.2).

D'après la courbe de résistivité électrique en fonction de la température on peut observer, trois domaines de structure particulière :

- A basse température, la résistivité électrique est élevée. Dans ce domaine, le matériau est en phase martensitique.
- A haute température, la résistivité électrique est relativement faible. L'échantillon est en phase austénitique.
- Entre ces deux domaines, la transformation martensitique s'effectue, ce qui provoque une variation brutale de la résistivité électrique.

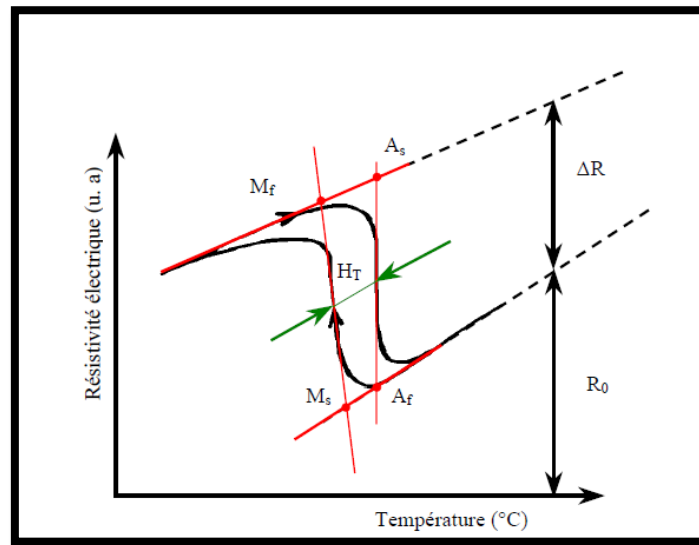


Figure I.2 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.

- **la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** : Comme toute transformation de phases, la transformation martensitique est caractérisée par un changement d'enthalpie lors de la transformation. On observe ainsi un effet exothermique durant le refroidissement et un effet endothermique au cours du chauffage (voir figure I.3). Les courbes de DSC permettent de déterminer directement les températures de transformation et de mesurer les valeurs des énergies de transformation.

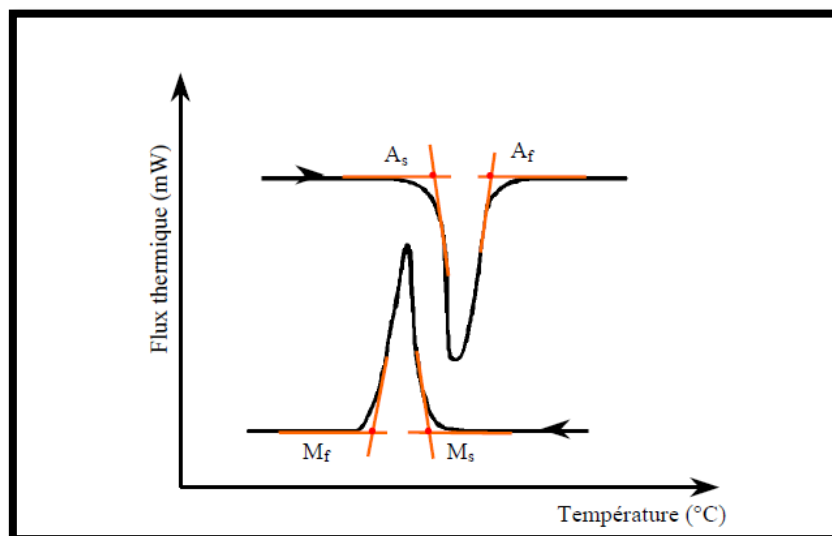


Figure I.3 : Courbes des puissances dégagée et absorbée en fonction de la température (enthalpie de transformation) pour un cycle de transformation [6].



### I.2.2 Etalement de la transformation

L'étalement de la transformation est défini par la différence entre la température de début et de fin de transformation (figure I.2) :

$$\Delta T = M_s - M_f$$

$$\Delta T = A_s - A_f$$

L'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation semble être responsable de l'étalement en température.

### I.2.3 Caractéristiques macroscopiques

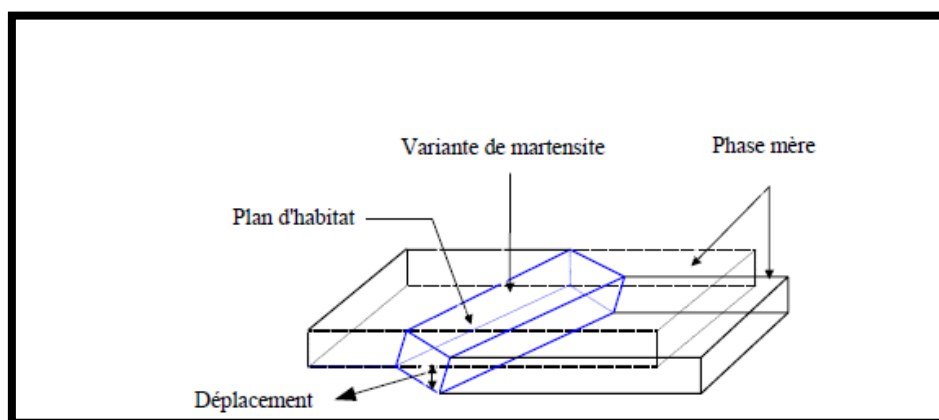
Pendant la transformation martensitique, l'interface entre les deux phases (austénite–martensite) est un plan invariant appelé **plan d'habitat** ou plan d'accolement. A l'échelle du microscope optique, la transformation peut être effectuée par un cisaillement homogène parallèle au plan d'accolement (figure I.4). En fait, il y a un petit changement de volume  $\Delta V$ , d'où la direction de cisaillement n'est pas parallèle exactement au plan d'habitat. La déformation macroscopique lors de la transformation peut alors se décomposer en deux termes: un cisaillement parallèle au plan d'habitat et une déformation perpendiculaire à ce même plan (figure I.5). Pendant la transformation, les droites sont changées en droites et les plans en plans; la transformation est affine et peut être représentée par une matrice  $P_1$  telle que:

$$Y = P_1 X \quad (1)$$

Où :  $X$  vecteur colonne de la phase mère

$Y$ : vecteur correspondant après la transformation de la martensite.

$P_1$ : représente la déformation affine (linéaire) au plan invariant



*Figure I.4: Représentation schématique de la formation d'une plaquette de martensite.*

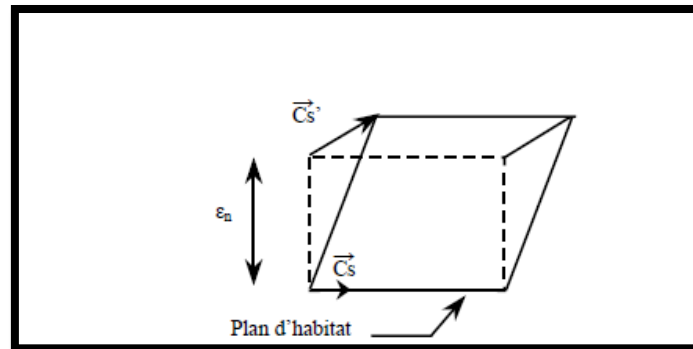


Figure I.5: Représentation de la déformation macroscopique pendant la transformation [7].

Pour un cristal donné, il existe plusieurs possibilités d'orientation des variantes de martensite (plan d'habitat et déformation). En général, un monocristal d'austénite, donne plusieurs variantes de martensite dites *auto-accommodantes* qui génèrent une transformation sans déformation macroscopique significative [8, 9, 10]. Par exemple, dans un monocristal cubique, il existe 24 variantes de martensite possibles (figure I.6). Equiprobables, les variantes sont formées de façon à accommoder leurs déformations respectives.

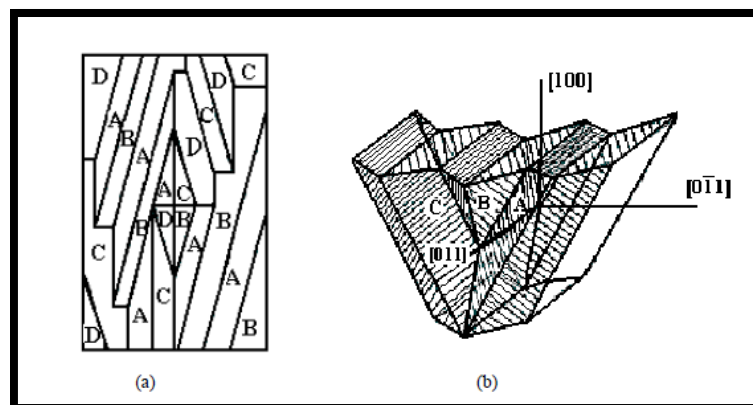


Figure I.6: Variantes auto-accommodantes [9]  
(a): à deux dimensions.(b): à trois dimensions.

### I.2.4 Caractéristiques microscopiques

Il est possible de déterminer, par diffraction des rayons X ou des électrons par exemple, les déplacements atomiques et relier ainsi une maille cristallographique de la phase mère à une maille de même multiplicité de la martensite. Ces deux mailles ont une forme différente car il y a une déformation homogène du réseau différente de celle que l'on observe à l'état macroscopique. En fait, il existe des déformations additionnelles au réseau invariant. Ces déformations additionnelles, dues essentiellement à un glissement ou à des micro-maclages, se traduisent par une rotation rigide du réseau qui ne modifie pas la structure de la

martensite et intervient pour assurer la compatibilité de l'interface. La déformation homogène du réseau est représentée par une matrice [B], qui peut être déterminée par une infinité de solutions. Cependant, cette matrice [B] qui décrit la déformation homogène, ne tient pas compte des shuffles. Dans le cas des alliages à base de fer, la matrice [B] présente la distorsion de Bain.

On note aussi des relations d'orientations cristallographiques entre la phase mère et la martensite. De façon simplifiée, ces relations d'orientation vérifient les règles suivantes [11]:

- Un plan dense de l'austénite est parallèle à un plan dense de la martensite.
- Une direction dense de la phase mère, contient dans le plan dense précédent, est parallèle à une direction dense de la martensite

### I.3 Thermodynamique de la transition martensitique

La transformation martensitique est une transformation sans diffusion. Lors la transition martensitique, il n'y a pas de changement de composition entre les deux phases. Cette absence de diffusion dans la solution solide ordonnée permet, du point de vue équilibre thermodynamique, de considérer la solution solide comme un système à un seul composant. La phase en équilibre est celle dont l'énergie libre est la plus faible et la température d'équilibre entre les deux phases est notée  $T_0$ . On peut représenter schématiquement la variation d'énergie libre de la phase produite (martensitique) et de la phase mère (austénite) comme le montre la figure I.7. Théoriquement, les deux phases sont totalement indépendantes et la transformation martensitique peut débuter à la température d'équilibre  $T_0$ . Mais dans la réalité la transformation, s'effectuant par un processus de germination/croissance d'une nouvelle phase et présentant une interface, ne débutera qu'à une température  $M_s$  inférieure à la température d'équilibre  $T_0$ .

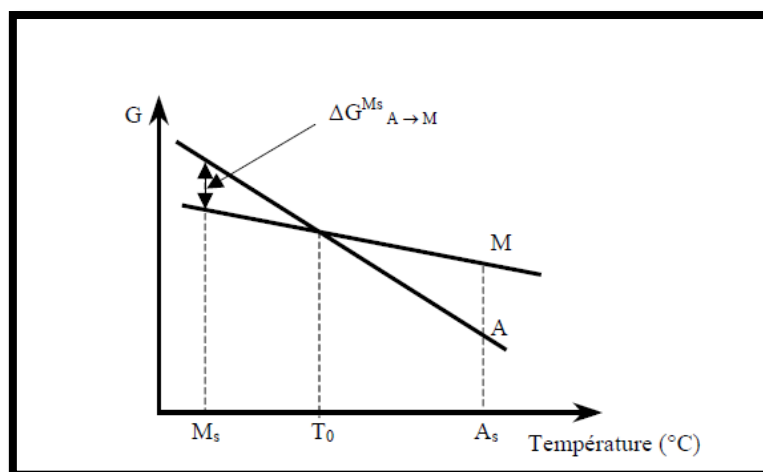


Figure I.7 : Variation schématisée de l'énergie libre en fonction de la température pour la phase mère (A) et la martensite (M). 10

En l'absence de contributions d'énergie de déformation et celle de surface, l'énergie libre (force motrice) peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = G_M - G_A$$

Cette quantité est positive lorsque l'austénite est la phase la plus stable et négative dans le cas opposé. La transformation Austénite–Martensite se produit lorsque  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  est négative. Cette transformation commence à une température  $M_s$  inférieure à la température  $T_0$  ( $M_s < T_0$ ) pour laquelle la même quantité  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  est nulle. Il faut en effet, une énergie disponible suffisante, pour compenser la formation d'une interface et d'une déformation élastique voire plastique de la phase mère et éventuellement de la phase produite (martensite).

A l'équilibre thermodynamique entre l'austénite et la martensite, il existe une température d'équilibre  $T_0$  telle que  $\Delta G_{A \rightarrow M} = 0$ . L Kaufman et M Cohen proposent une première évaluation de la température donnée par la relation suivante [12] :

$$T_0 = 1/2(M_s + A_s)$$

Cette détermination est basée sur l'hypothèse grossière que l'énergie libre et les énergies non chimiques (énergie interfaciale et de déformation) sont les mêmes pour la transformation directe et inverse. Mais cette relation ne peut s'appliquer pour des transformations à faible hystérésis très étalées. En effet, lorsque le point  $A_s$  est inférieur à celui de début de transformation  $M_s$ , alors la température d'équilibre  $T$  serait au-dessous de la température  $M_s$  (figure I-7). Pour les alliages qui présentent des transformations à faible hystérésis très étalées, k Otsuka et x Ren ont proposé la relation suivante [13] :

$$T_0 = 1/2(M_s + A_f)$$

### I.4 Germination et croissance

#### I.4.1 la germination

La germination est un ensemble de phénomènes qui aboutissent à l'apparition du premier volume de martensite à partir de la phase mère. La germination n'est pas encore bien connue et reste un sujet de beaucoup de controverses. Ceci est lié au problème inévitable de la théorie classique qui s'est avérée insuffisante, dans ce cas, pour expliquer le phénomène de germination (surtout pour expliquer la taille des germes critiques des nucléides).

Présentement, tous les mécanismes qui sont invoqués sont liés à l'existence de défauts (en particulier les dislocations). Il semble que la nucléation a lieu dans des sites préférentiels

engendrés par la concentration de défauts (tels que amas de dislocations, joints de grains). Ces derniers influencent la stabilité mécanique du réseau par leur champ de contraintes [14,15].

### **I.4.2 la croissance**

La croissance est la période de développement et dissémination de la martensite lorsque les premiers germes sont déjà formés. Cette croissance se fait par le mouvement des interfaces austénite –martensite. Les observations en microscopie optique d'alliages AMF révèlent des mouvements d'interfaces parfois apparemment lents, parfois très rapides. Il semblerait bien que la vitesse maximale de propagation des interfaces soit une fraction importante de la vitesse du son : 60% selon les mesures sur l'alliage Cu-Zn-Al [16].

## **I.5 Classification des transformations martensitiques**

L'étude des positions relatives des points de transformations  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  et de l'hystérésis thermique  $H_T$  permet de distinguer deux grandes classes de transformation martensitique: la première est la transformation martensitique par «burst» et la deuxième classe est la transformation martensitique thermoélastique (figures I.8 et I.9 ).

### **I.5.1 Transformation par Burst**

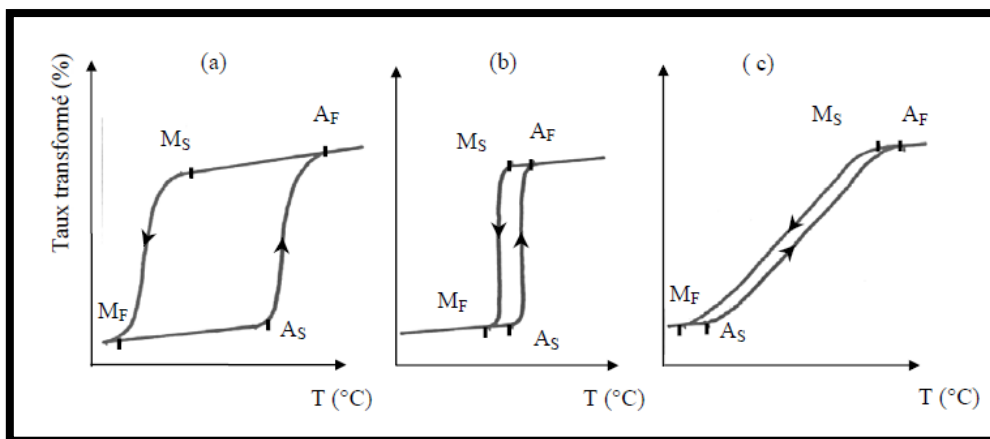
Dans ce genre de transformation, la nucléation est un phénomène thermiquement activé, plus difficile que la croissance. Cette dernière s'effectue par un processus d'avalanches «burst», à une vitesse proche de celle du son [17], conduisant à des microstructures sévèrement déformées et largement irréversibles. La martensite se développe très rapidement à travers le grain d'austénite jusqu'à ce qu'il soit arrêté par un gros obstacle : joint de grain, un gros précipité ou une autre plaquette de martensite déjà formée. La transformation inverse ne peut alors se produire que par la germination de la phase mère au sein des plaquettes de martensite. Celle-ci ne retrouve pas généralement son orientation initiale [18]. On remarque ce genre de transformation dans les alliages à fortes hystérésis qui montrent alors une déformation plastique importante de la phase mère ainsi qu'un changement de volume (figures I.8a et I.9b). Les alliages pour lesquels la transformation se fait par Burst ne présentent pas d'applications industrielles.

### **I.5.2 Transformation martensitique thermoélastique**

Dans ce mode de transformation, le processus de la germination est plus facile et la croissance des plaquettes est contrôlée par la variation de la température c'est-à-dire que le déplacement des interfaces phase mère–produit s'effectue par une succession de positions

d'équilibres, en fonction des forces motrices. A une température donnée, comprise entre  $M_s$  et  $M_f$ , l'interface phase mère–produit est immobile et une variation de la température dans un sens ou dans l'autre, provoque le déplacement de l'interface d'une manière réversible dans un sens ou dans l'autre avec une faible hystérésis en température. La transformation martensitique thermoélastique montre une évolution beaucoup plus régulière et nécessite une faible énergie motrice autrement dit, la température  $M_s$  est proche de la température d'équilibre  $T_0$ . On rencontre ce genre de transformation dans les alliages à faible hystérésis (figures I.8 b, c et figure I.9a). La plupart des applications actuelles sont intimement liées à l'existence de réversibilité dans la transformation.

Les transformations martensitiques thermoélastiques sont anisothermes, c'est-à-dire à chaque température comprise entre  $M_s$  et  $M_f$  correspond un taux de martensite qui se forme. Ce caractère anisotherme de cette transformation n'est pas absolument général. En effet, il existe certains alliages dont la transformation isotherme est soumise à un processus thermiquement activé qui limite l'avancement global de la transformation [19].

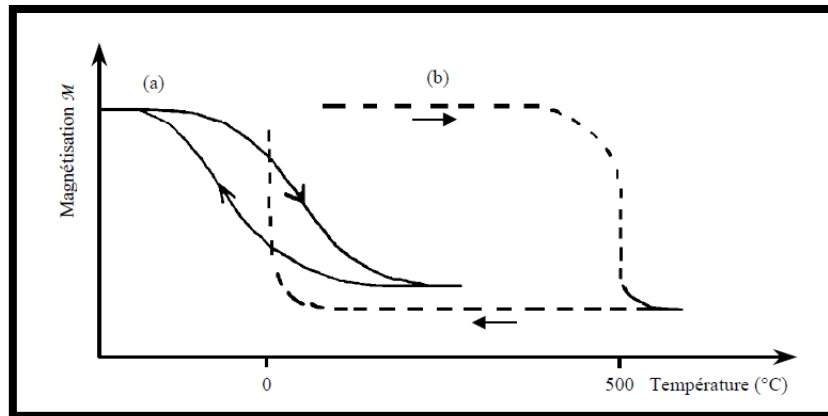


**Figure I.8: Diverses catégories de transformations martensitiques illustrées par les variations du taux transformé en fonction de la température.**

**(a) transformation à forte hystérésis  $M_f < M_s < A_s < A_f$  (ex: Fe-Ni 30%)**

**(b) transformation à faible hystérésis peu étalée  $M_f < M_s < A_s < A_f$  (ex: Au-Cd 47,5%)**

**(c) transformation à faible hystérésis très étalée  $M_f < A_s < M_s < A_f$  (ex: Fe-Pt).**



**Figure I.9:** Transformation martensitique suivie par la mesure de la magnétisation  $M$  d'un alliage Fe 22,5% at Pt. [30]. —(a) Transformation martensitique thermoélastique à faible hystérésis pour un alliage ordonné. (b) Transformation martensitique non thermoélastique (irréversible) à forte hystérésis pour un alliage désordonné.

### I.6 Martensite induite sous contrainte

La martensite peut être induite, comme cela a été vu précédemment, par l'abaissement de la température. Elle peut être également induite par l'application d'une contrainte. D'un point de vue thermodynamique, cette contrainte modifie l'équilibre par l'introduction de l'énergie mécanique dans la composante enthalpique de l'énergie libre, qui accompagne la transformation martensitique et permet à celle-ci de se poursuivre. Le traitement thermodynamique de la transformation considère la contrainte comme une variable d'état indépendante de la température pour maintenir l'équilibre thermodynamique entre les phases. Un changement de contrainte externe entraîne une variation de la température pour rétablir l'équilibre [20].

Le terme d'ajout à l'énergie de Gibbs, est lié à la réalisation d'un travail mécanique par rapport aux forces extérieures, noté  $W$ , que l'on peut écrire sous la forme:

$$W = F \cdot y = \sigma \varepsilon V_0 \quad \text{avec} \quad \begin{array}{ll} F = \text{force appliquée} & y = \text{déplacement réalisé} \\ \sigma = \text{contrainte appliquée} & \varepsilon = \text{déformation engendrée} \\ V_0 = \text{volume initial de la phase austénitique non déformée} \end{array}$$

On écrit alors, tenant compte du nouveau terme, l'énergie libre :

$$G^* = G - \sigma \varepsilon V_0$$

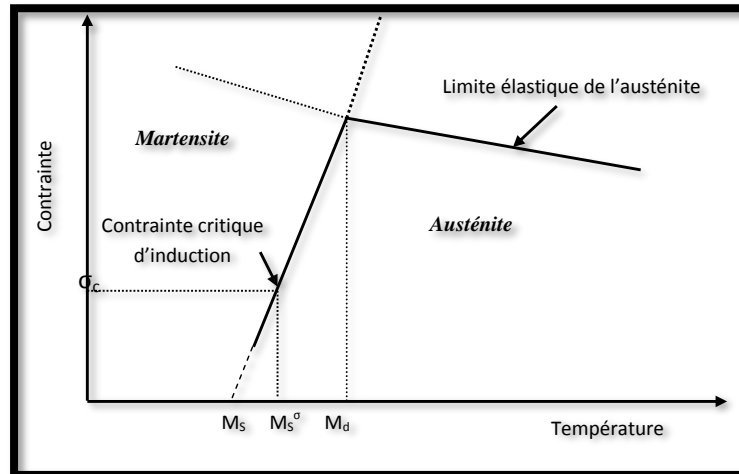
A l'équilibre thermodynamique,  $\Delta G = 0$  ce qui conduit à la relation :

$$\Delta H - T\Delta S - V_0\sigma\varepsilon = 0$$

En différenciant cette équation et en supposant  $\Delta H, \Delta S, V_0$  et  $\varepsilon$  constants, on aboutit à une équation de type Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{-\Delta S}{V\varepsilon}$$

Cette équation traduit une relation linéaire entre la contrainte appliquée et la température à l'équilibre de la transformation. L'application de la contrainte a pour conséquence d'élever la température  $M_s$  d'autant plus que ces contraintes sont élevées. Ainsi, la transformation se manifeste à une température  $M_s^\sigma > M_s$ . La représentation de cette équation est reportée sur la figure I-10. qui montre également que l'on peut déterminer les températures de transformation à contrainte nulle, par une simple extrapolation de la pente  $\frac{d\sigma}{dT}$ . Cette pente peut même être considérée comme une caractéristique du matériau.



**Figure I.10 : Variation de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la température.**

### **I.7 Propriétés fonctionnelles des AMF**

Le comportement des AMF dépend de leur historique thermomécanique ainsi que de la composition chimique de l'alliage. Selon que la martensite est obtenue par abaissement de la température ou/et application de la contrainte, des effets particuliers à ces alliages sont



observés. Dans cette partie nous décrivons ces comportements, qui sont les propriétés fonctionnelles principales de ces matériaux.

### I.7.1 Effet mémoire de forme simple sens

L'effet mémoire de forme est le résultat d'une transformation martensitique, généralement à faible hystérésis et de caractère thermoélastique. Ainsi un échantillon déformé à l'état martensitique de plusieurs pourcents de façon permanente, reprend définitivement sa forme initiale par réchauffage dans l'état austénitique.

Si un échantillon est refroidi à basse température, libre de toute contrainte, l'austénite va se transformer en 24 variantes possibles équiprobables de martensite. Ces variantes sont nommées variantes auto-accommodantes (figure I.11b étape a). Les déformations de cisaillement liées à chaque variante se compensent de façon à ce que la forme globale macroscopique de l'échantillon reste inchangée. Lorsque, dans cet état, on soumet l'échantillon à une contrainte, celui-ci peut subir une déformation dont une grande partie subsistera après cessation de la contrainte. Cette déformation résiduelle, notée  $\epsilon_{res}$ , est principalement due au retour en arrière des variantes de martensite qui ne reprennent pas leur état initial (figure I.11b étape b).

L'échantillon déformé retrouve sa forme initiale par réchauffage dans l'état austénitique (figure I.11b étape c). La déformation résiduelle obtenue lors du déchargement disparaît suite à la transformation de phase inverse martensite - austénite induite par un chauffage jusqu'à une température  $T_2$  supérieure à  $A_f$ .

On retrouve ce comportement sur un diagramme d'état Contrainte – température (figure 10a) avec les mêmes étapes a,b et c.

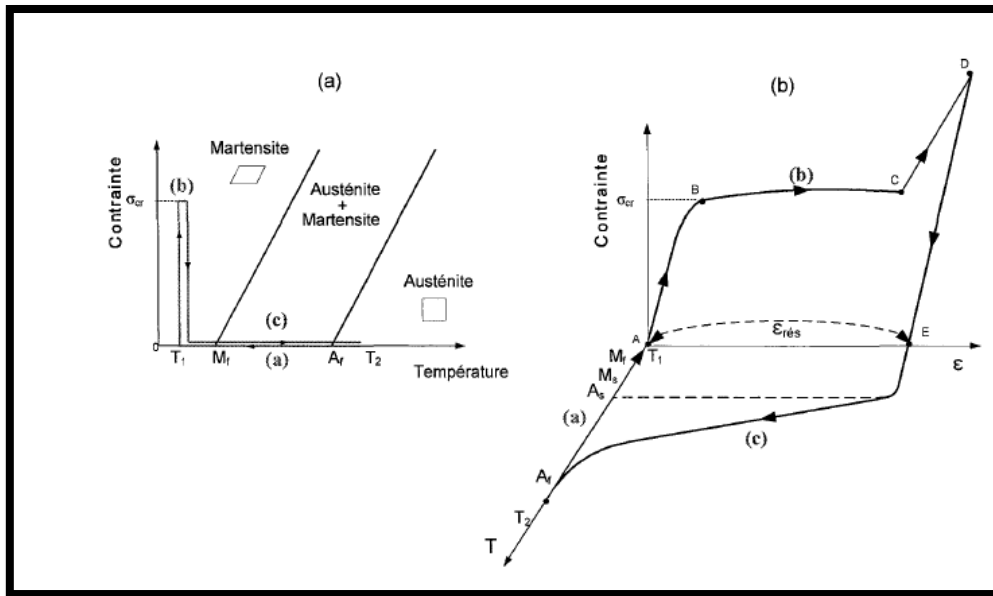


Figure I.11 : Chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens [21] :

(a) diagramme d'état, (b) courbe contrainte déformation.

### I.7.2 : Effet mémoire double sens EMDS

L'effet mémoire double sens correspond à la capacité du matériau de posséder deux formes stables, une forme basse température (dans l'état martensite) et une forme haute température (dans l'état austénite). Le passage entre les deux formes provoque un changement de forme qui est réversible. Il existe deux types d'effet mémoire double.

#### I.7.2.1 : Effet mémoire double sens assisté EMDSA

A l'état austénitique ( $T > A_f$ ), on applique une contrainte constante qui produit une déformation élastique de l'austénite. Lors du refroidissement, des variantes orientées par la contrainte appliquée apparaissent. Ces variantes provoquent une déformation importante (jusqu'à quelques %) dans le même sens que la contrainte [22]. Ceci s'explique, en considérant que la transformation martensitique est analogue à un pseudo-cisaillement, les efforts externes agissent donc de façon à favoriser cette déformation. La variante possédant le plus grand facteur de Schmidt sera celle favorisée. Au chauffage, en maintenant la contrainte appliquée, les variantes de martensite créées sous contrainte se révertissent en austénite : la déformation disparaît.

Au refroidissement, la martensite orientée sous contrainte se manifeste à la température  $M_s$  qui dépend de la contrainte appliquée dont la valeur est supérieure à la

température de transformation sans contrainte (martensite créée thermiquement). Ce comportement est appelé effet mémoire double sens assisté ou superthermoélasticité (figure I.12).

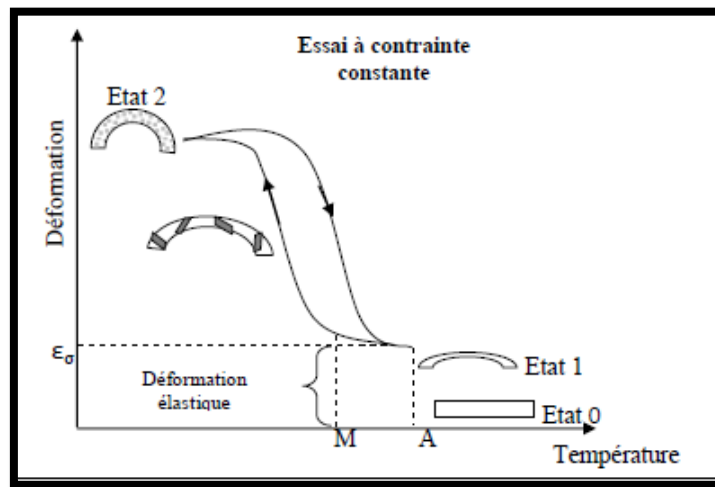


Figure I.12 : illustration de l'effet mémoire double sens assisté.

### I.7.2.2 : Effet mémoire double sens non assisté

L'effet mémoire double sens non assisté (figure I.13) est observé lorsque le matériau a subi un traitement appelé **éducation**, qui consiste en la répétition d'un certain nombre de cycles thermomécaniques. Ce traitement crée une structure orientée dans le matériau associée aux variantes qui ont été activées. Elle est la conséquence de l'apparition d'un champ de contraintes internes qui orientera les variantes de martensite lors d'un refroidissement sans contrainte. On aura donc le passage réversible d'une forme haute température à une forme basse température par simple cyclage thermique, en l'absence de toute contrainte appliquée sur le matériau.

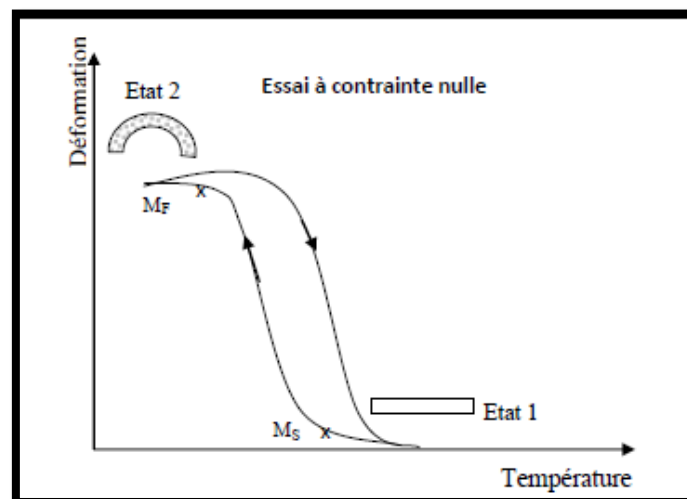
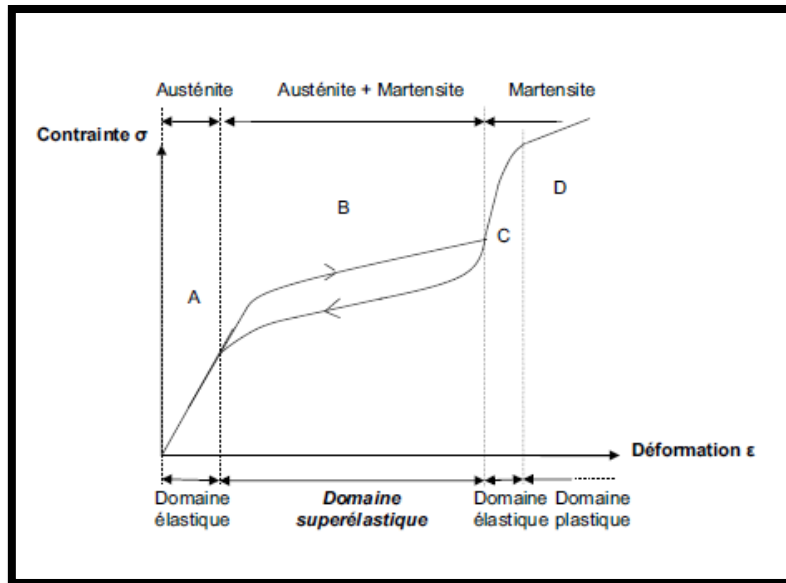


Figure I.13: illustration de l'effet mémoire double sens non assisté.

### I.7.3 La superélasticité

La superélasticité est la possibilité de déformer un AMF de plusieurs % à l'état austénitique, à une température supérieure à  $A_f$ . La forme initiale est recouverte après relaxation de la contrainte. La superélasticité ne correspond pas à une super déformation élastique de l'austénite mais à la formation de martensite induite sous contrainte.

Considérons un AMF à une température  $T > A_f$  auquel on applique une contrainte. On a vu que l'application d'une contrainte fournissait une énergie mécanique capable de déclencher la transformation martensitique à une température supérieure à  $M_s$  (paragraphe I.7). Au fur et à mesure de l'application de la contrainte, l'austénite se déforme tout d'abord de façon élastique (figure I.14: domaine A). Ensuite, si la température n'est pas trop éloignée de  $A_f^*$ , il existe une contrainte critique à partir de laquelle l'énergie apportée par la contrainte est suffisante pour qu'il se forme de la martensite. Cette martensite est dite induite sous contrainte. La germination et la croissance des variantes orientées dans le sens de la contrainte est privilégiée : la déformation qui s'effectue par déplacement des interfaces austénite/martensite peut atteindre plusieurs % (figure I.14 : domaine B). Si la contrainte augmente encore, la transformation martensitique devient totale. La martensite se déforme alors élastiquement, puis plastiquement (figure I.14 : domaine C et D). Dans le cas où la martensite reste dans son domaine élastique, la relaxation de la contrainte permet au matériau de recouvrer sa forme initiale. En effet, en l'absence de contrainte extérieure, la martensite instable à la température  $T > A_f$ , se retransforme en austénite. Ce retour en arrière des variantes de martensite en austénite se fait avec une hystérésis. Celle-ci s'explique d'une part par un phénomène dissipatif du au déplacement des interfaces martensite/austénite qui conduit à une perte d'énergie par frottement et d'autre part par l'énergie stockée de manière non dissipative lors de la formation sous contrainte de la martensite. Cette énergie est récupérable au retour et assiste la réversion. Ceci se manifeste par une contrainte plus faible à la réversion pour une même déformation.

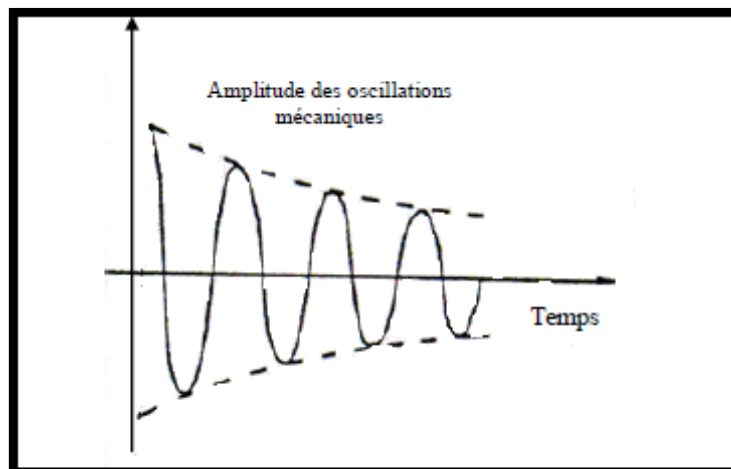


*Figure I.14 : Représentation de l'effet superélastique.*

Si la température d'essai est trop éloignée de  $A_f$ , la contrainte appliquée peut atteindre le seuil critique d'écoulement plastique avant l'apparition de la martensite. Dans ce cas, la déformation plastique de l'austénite prend le pas sur l'effet superélastique.

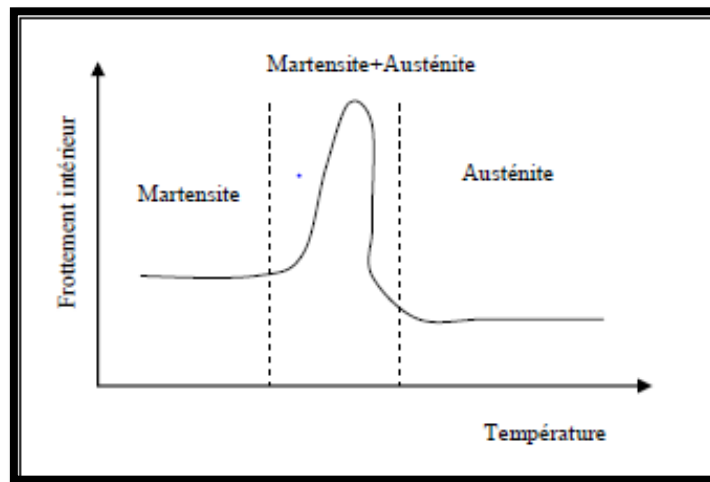
### I.7.4 Effet d'amortissement

L'amortissement mécanique des matériaux, ou **frottement interne**, est le résultat d'une transformation irréversible d'énergie mécanique en énergie thermique dissipée. On remarque, par exemple, lors d'oscillations mécaniques, une diminution d'amplitude de ces oscillations en fonction du temps (figure I.15).



*Figure I.15 : Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide.*

Le frottement interne dépend de la température, de la fréquence, du niveau de déformation et bien sûr, du matériau et de son état interne. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, on constate qu'il existe trois domaines dans lesquels le frottement intérieur prend des valeurs très différentes selon la température (figure I.16).



*Figure I.16: Frottement intérieur d'un AMF en fonction de la température [23].*

L'utilisation des AMF pour résoudre des problèmes d'amortissement mécanique présente plusieurs avantages par rapport aux autres matériaux (métaux ou polymères). Les AMF présentent en même temps un frottement intérieur élevé (comparable à celui de certains polymères) et une rigidité importante (comparable à certains métaux). Par ailleurs, le frottement interne dépendant de l'état structural du matériau, on peut, par une variation simple de température, obtenir pour une même structure mécanique un fort amortissement dans l'état martensitique et un faible amortissement dans l'état austénitique.

### **I.8 Les différentes familles d'alliages à mémoire de forme**

Il existe une large gamme de métaux, polymères, céramiques et autres matériaux possédant l'effet mémoire de forme. Les alliages à mémoire de forme (métaux) les plus répandus sont disponibles dans une vaste gamme, dont une liste non exhaustive est présentée ci-dessous [24,25] :

- Alliage à base de fer Fe – Mn – Si;
- SMA à base de cuivre tels que : Cu – Zn – Al ; Cu – Al – Ni, Cu – Al – Ni – Mn et Cu – Sn;
- Alliages à base de nickel-titane tels que : NiTi, NiTiCu, NiTiPd, NiTiFe, NiTiNb,

NiFeGa et NiTiCo ;

- Kovar (29% Ni, 17% Co, 0,3% Si, 0,1% C et le reste Fe) ;
- Alliages à mémoire de forme haute température tels que : TiNiPd, TiNiPt, NiTiHf, NiTiZr, ZrRh, ZrCu, ZrCuNiCo, ZrCuNiCoTi, TiMo, TiNb, TiTa, TiAu, UNb, TaRu, NbRu et FeMnSi ;
- Alliages à mémoire de forme magnétique, à savoir : NiMnGa, FePd, NiMnAl, FePt, Dy, Tb, LaSrCuO, ReCu, NiMnIn et CoNiGa.

### I.9 Applications des alliages à mémoire de forme

Cette section contient quelques domaines d'applications ainsi que quelques exemples bien connus dans le milieu des alliages à mémoire de forme grâce à leurs différentes propriétés. De par leur comportement, basé sur la mémoire de forme et les propriétés mécaniques remarquables, les alliages à mémoire de forme appartiennent à une classe de matériaux dit adaptatifs. Ils sont appréciés pour leurs bonnes propriétés mécaniques telles que la superélasticité, et sont capables de remplir de nombreuses fonctions dans des domaines variés.

On peut citer, comme exemple d'utilisation des secteurs comme l'aéronautique (décalage de fréquences nuisibles, atténuation de bruits), l'aérospatiale (déploiement d'antennes), l'horlogerie (ressort dans le mécanisme d'une montre), le nucléaire (tubes), le bâtiment (lamelle de matériau mémoire de forme pour renforcer par précontrainte le béton pour la construction de ponts ou enfin l'énergie (amélioration des performances de batterie lithium-ion). A titre indicatif nous allons présenter dans ce qui suit quelques systèmes bien connus dans les différents domaines technologiques.

#### I.9.1 Domaine Biomédical

Ce domaine est incontestablement le plus prometteur actuellement en particulier les alliages TiNi et TiNiCu où les applications sont multiples [26]. On peut citer quelques applications intéressantes.

##### I.9.1.1 Applications en Endodontie

Le traitement endodontique s'adresse aux pathologies pulpaires et à leurs complications. Les canaux rectilignes ou peu courbés, de section ronde ou ovale, ne posent en principe pas de problème, et peuvent être préparés selon toutes les techniques standard. En revanche, les canaux fins, modérément à fortement courbés, de section laminaire sont plus

difficiles a mettre en forme, avec plus de risques d'échecs. Il peut s'agir de fracture instrumentale, elle se produit lorsqu'un instrument a subi trop de contraintes mais également de perforations lorsque le trajet canalaire a été redressé à cause de la rigidité des instruments. Jusqu'à l'apparition des instruments en Nickel-Titane, les objectifs du traitement canalaire étaient atteints à l'aide d'instruments manuels en acier inoxydable de faible conicité, 2% [11]. L'instrumentation en nickel-titane, caractérisée par une grande flexibilité due à la superélasticité, peut appréhender les courbures en se déformant élastiquement de façon importante et ceci avec des conicités plus importantes de 2% à 4 et 6%. Le profil de l'instrument sera calibré à la mise en forme recherchée lors de la préparation canalaire [6].



*Figure I.17 : Radiographies avant et après traitement à l'aide d'instruments NiTi.*

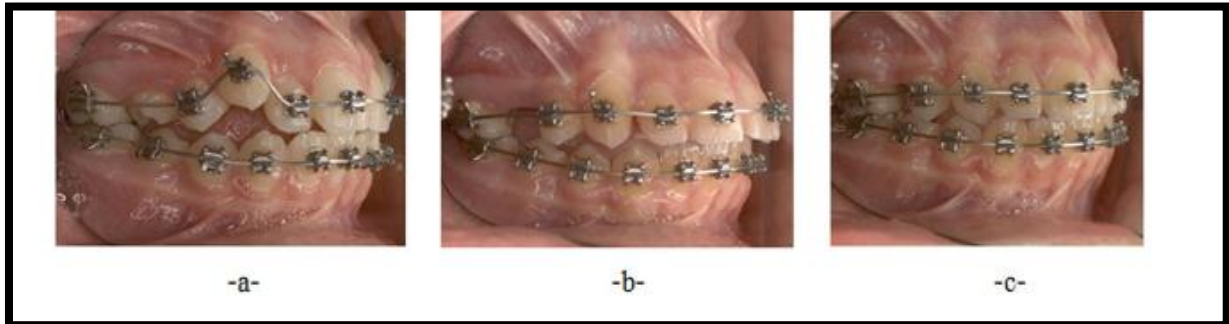
### **I.9.1.2 Applications en Orthodontie**

En orthodontie, l'efficacité des fils NiTi s'observe essentiellement aux niveaux des mouvements dentaires provoqués. Le déplacement dentaire résulte d'un remodelage osseux, il est généralement admis que le mouvement dentaire optimal est produit par une force faible et constante, d'où la nécessité de concevoir un appareil présentant un rapport charge/flexion faible et constant. Ce rapport pour les alliages courants est proportionnel au module d'élasticité, autrement dit l'alliage utilisé doit présenter un module d'élasticité le plus faible possible. Le premier intérêt des alliages à mémoire de forme est de posséder un module de Young très inférieur à celui des aciers. La rigidité en flexion des fils classiques étant souvent trop élevée, le praticien était obligé de choisir une section faible en début de traitement lorsque les déplacements dentaires sont importants. Les conséquences de ce choix sont essentiellement une non maîtrise des déplacements. L'utilisation de la superélasticité ou de la mémoire de forme permet de contrer en partie ce problème : lors du déplacement dentaire provoqué, la transformation martensite/austénite est caractérisée par une chute importante du



pseudo module qui de ce fait diminue l'effet de la section du fil au niveau de la valeur de la rigidité en flexion. Ainsi un fil rectangulaire de section importante peut être choisi en premier arc, remplir la gorge de l'attache et exprimer les informations correspondant au mouvement choisi dans les trois directions de l'espace [12].

Ces fils sont indiqués dans les phases initiales du traitement orthodontique : nivellement horizontal, vertical et alignement. Ils évitent le changement d'arcs de sections croissantes.

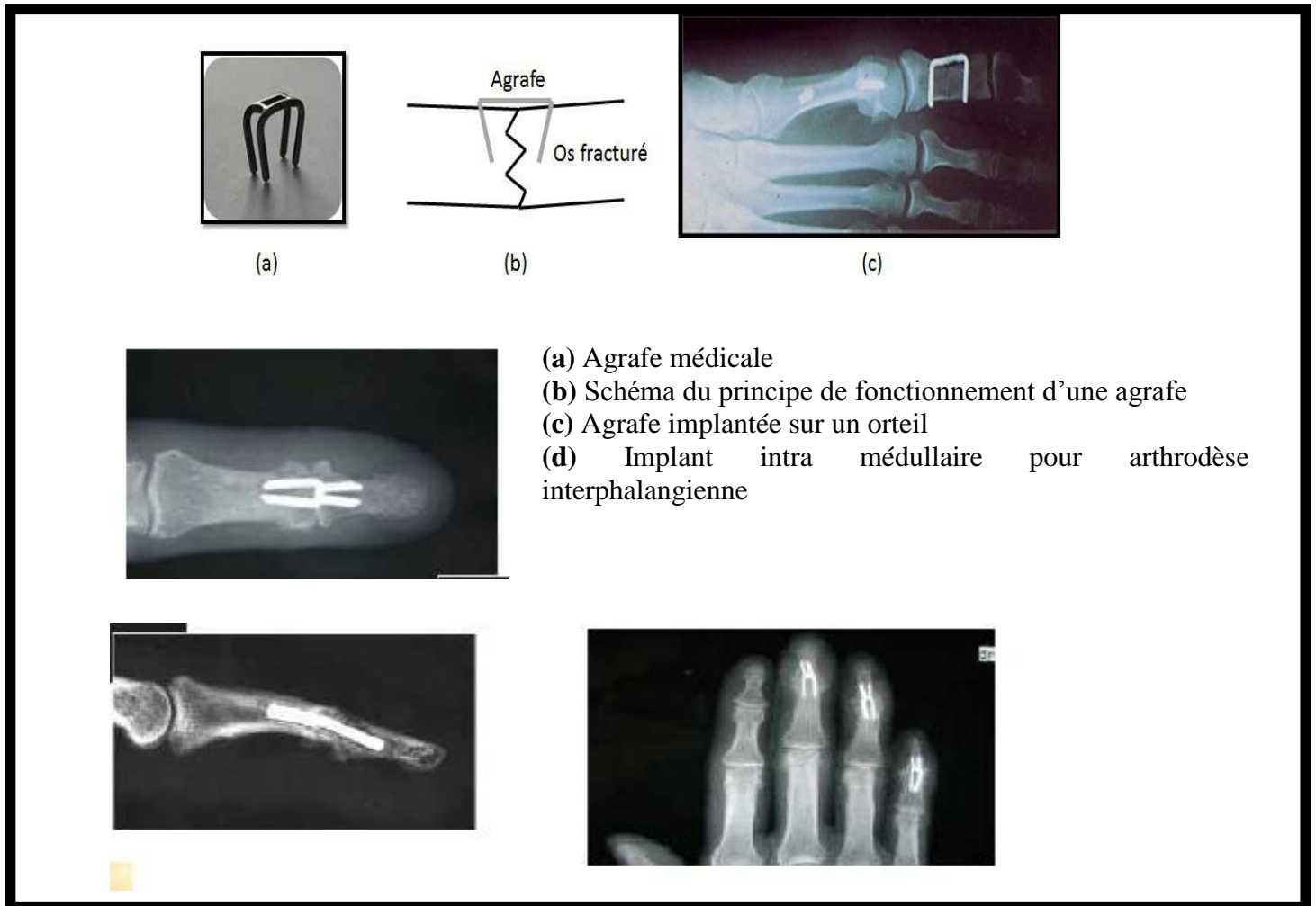


*Figure I.18 : - Exemples d'utilisation d'un arc NiTi, carré de section  $0,507 \text{ mm}^2$  (Dr. H Rocher De Vadder) a) le jour de la pose ; b) un mois et demi après ; 8 mois après (Dr C Demange).*

### **I.9.1.3 Applications en Traumatologie**

L'effet mémoire simple sens est aussi utilisé dans d'autres applications médicales, ainsi en traumatologie nous retrouvons les agrafes osseuses qui exploitent cette propriété.

Ces agrafes sont utilisées dans le but d'accélérer le processus de réparation d'une fracture. Elles sont placées autour de la fracture de manière à exercer une pression constante sur celle-ci. La pose de ces agrafes s'effectue de la manière suivante : avant l'opération, l'agrafe est maintenue à une certaine température de manière à ce qu'elle soit en phase martensite. Ensuite le chirurgien place l'agrafe autour de la fracture, Le matériau la composant étant conçu (programmé) pour que la phase austénite de celui-ci soit celle de la température corporelle humaine, l'agrafe va se rétracter autour de la fracture exerçant ainsi une pression constante sur celle-ci. La vitesse de réparation s'en trouve ainsi réduite.

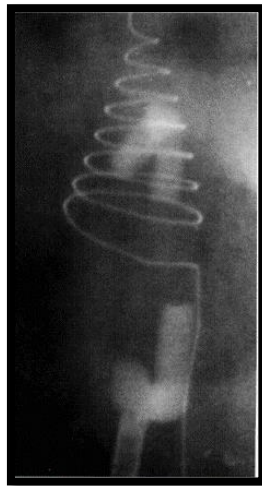


(a) Agrafe médicale  
 (b) Schéma du principe de fonctionnement d'une agrafe  
 (c) Agrafe implantée sur un orteil  
 (d) Implant intra médullaire pour arthrodèse interphalangienne

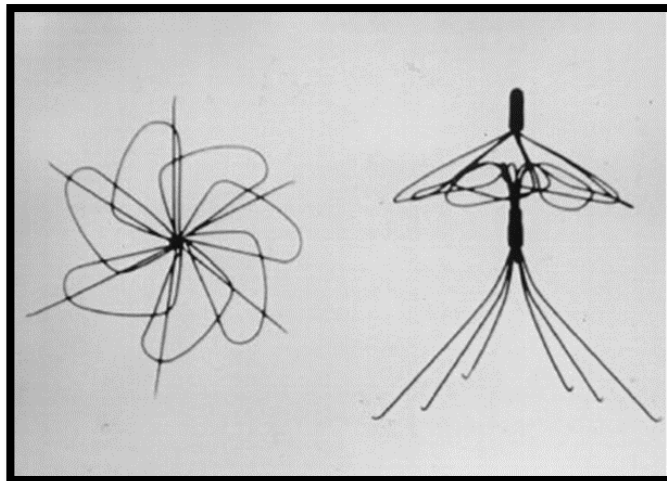
*FigI.19 : Différents types d'agrafes osseuses à base d'AMF.*

#### **I.9.1.4 Applications en chirurgie (Filtre de la veine cave inférieure)**

Il en existe sous plusieurs formes, selon l'évolution des atteintes, des observations médicales et des indications. Ainsi, le filtre Simon de la veine cave inférieure n'a pas la même forme qu'un filtre retirable, comme il est possible de le constater sur les photos ci-dessous. Le but principal de ces filtres est de retenir les éventuels caillots sanguins présents dans la veine cave inférieure. Ainsi, ils ne peuvent migrer jusqu'aux poumons, où ils pourraient provoquer une embolie pulmonaire. Ce dispositif est indiqué de façon définitive chez les patients pour qui les traitements anticoagulants sont inefficaces ou à risque. Lors de son implantation, il est maintenu en phase martensite, généralement par de l'eau froide. Il est comprimé, ce qui facilite son passage dans les vaisseaux sanguins jusqu'à l'emplacement voulu. Une fois bien positionné, la contrainte qui le maintient sous forme réduite est levée. Puis, au contact de la chaleur du corps humain, le dispositif se détend et retrouve une phase austénitique. Il retrouve alors sa forme fonctionnelle.



*Figure I.20: Radiographie d'un filtre de la veine cave inférieure.*

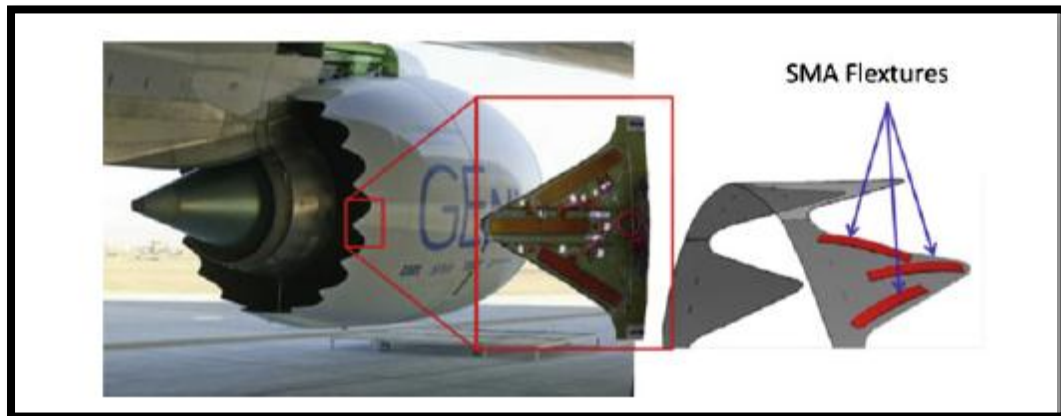


*Figure I.21: filtre Simon de la cave inférieure en vue de dessus et de profil [28].*

### **I.9.2 Secteur aérospatial**

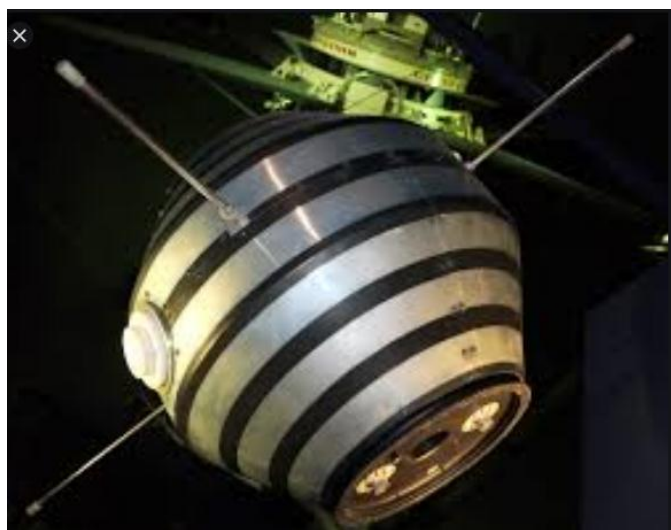
L'un des programmes les plus connus était le « Smart Wing Program », mené par un groupe de recherche, avec le soutien de la NASA et d'autres structures de recherches aérospatiales. L'objectif était le développement de technologies intelligentes pour améliorer les performances aérodynamiques des avions militaires. L'équipe de travail a développé une aile adaptative avec des mécanismes d'actionnement pour ajuster la surface de l'aile et fournir une forme aérodynamique pour une grande variété de régimes de vol. Le modèle de l'aile intelligente incorporait un volet articulé et un format d'aileron utilisant des plaques d'AMF.

Avec ces améliorations dans la structure de l'aile un gain en performances de 8 à 12% est obtenu par rapport à une aile classique [24]



*Figure I.22: Installation de chevrons en AMF à la sortie des turbines d'un avion Boeing [24].*

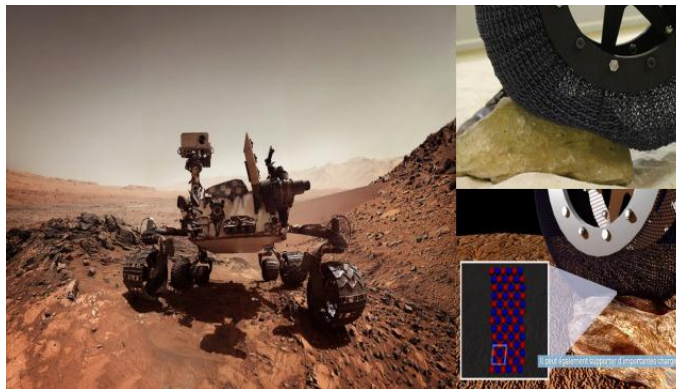
L'industrie aérospatiale cherche à minimiser le volume et le poids de toutes leurs composantes pour minimiser les coûts de lancement. Puisque les AMF offrent un rapport force / densité et énergie / poids excellent, ils sont des outils par excellence. Dans cette optique, une autre application a été développée sur un satellite nommé Clémentine. Lancé le 25 janvier 1994, le satellite a déployé ses panneaux solaires en utilisant des boulons Frangibolt développés par la compagnie TiNi Alloy Aerospace Inc. de San Leandro, Californie (voir figure et figure I.23). Ces boulons permettent d'éliminer les charges explosives utilisées auparavant qui nécessitaient des précautions spéciales pour le transport et l'entreposage. De plus, ces charges libéraient un gaz lors de l'explosion, ce qui peut faire dévier le satellite de sa trajectoire initiale.



*Figure I.23 : un satellite Clémentine.*

Une autre application intéressante a été développée par le centre de recherche Glenn de la NASA qui a mis au point un pneu d'un nouveau genre « Superelastic Tire ». Avant tout destiné aux futures missions pour Mars, celui-ci peut également être une bonne alternative pour les véhicules terrestres. 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 comme par exemple le NiTiCu) 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 déformations de l'ordre de 0,3 à 0,5 % avant de céder, précise la Nasa.



*Figure I.24 : « Superelastic Tire », inspiré par les « Apollo Tires » lunaires.*

### **I.9 .3 Secteur industriel**

#### **I.9.3.1 Industrie textile : Des vêtements plus fonctionnels et intelligents**

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).

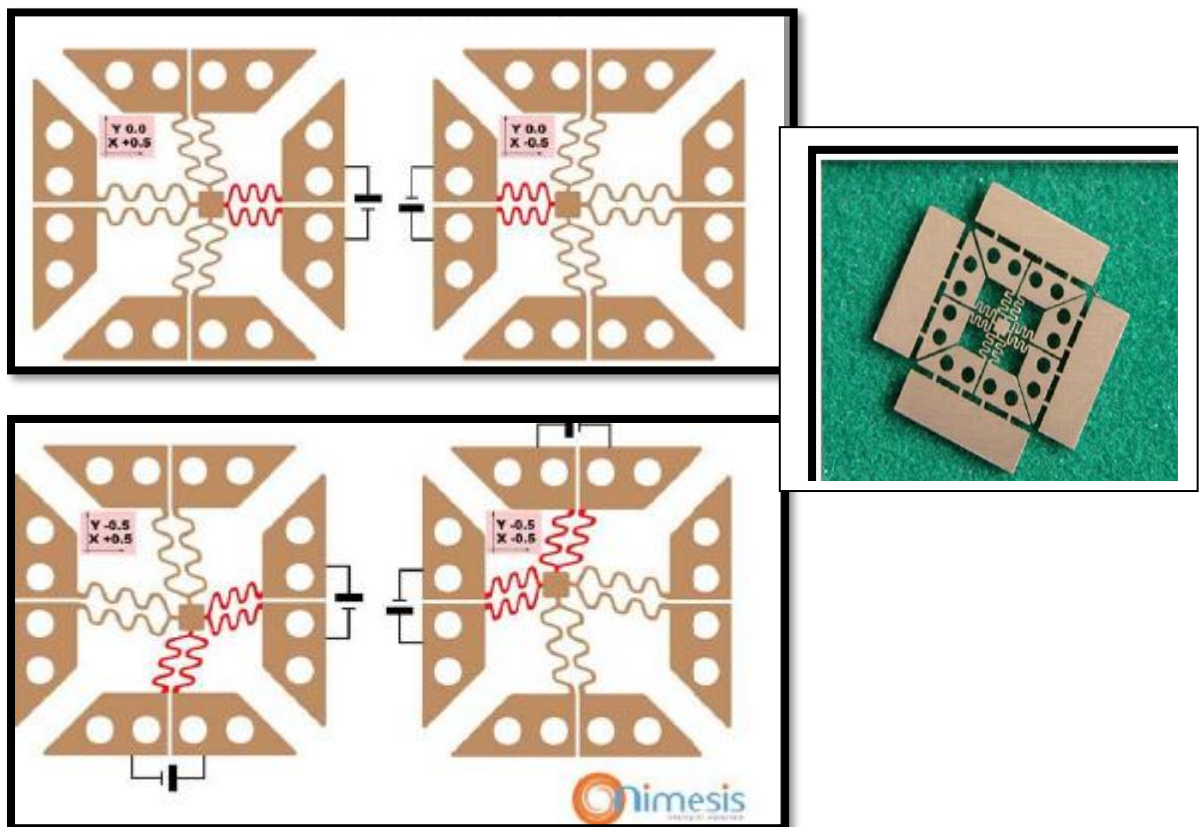
Aujourd'hui c'est un nouveau tissu qui a permis de fabriquer une chemise à mémoire de forme dont le tissu se relève quand il fait chaud. Le tissu est à base de Nitinol, un alliage à mémoire de forme (AMF) contenant du nickel et du titane.



*Figure II.25: Des vêtements plus fonctionnels et intelligents en AMF.*

### **I.9.3.2 Micropositionneur**

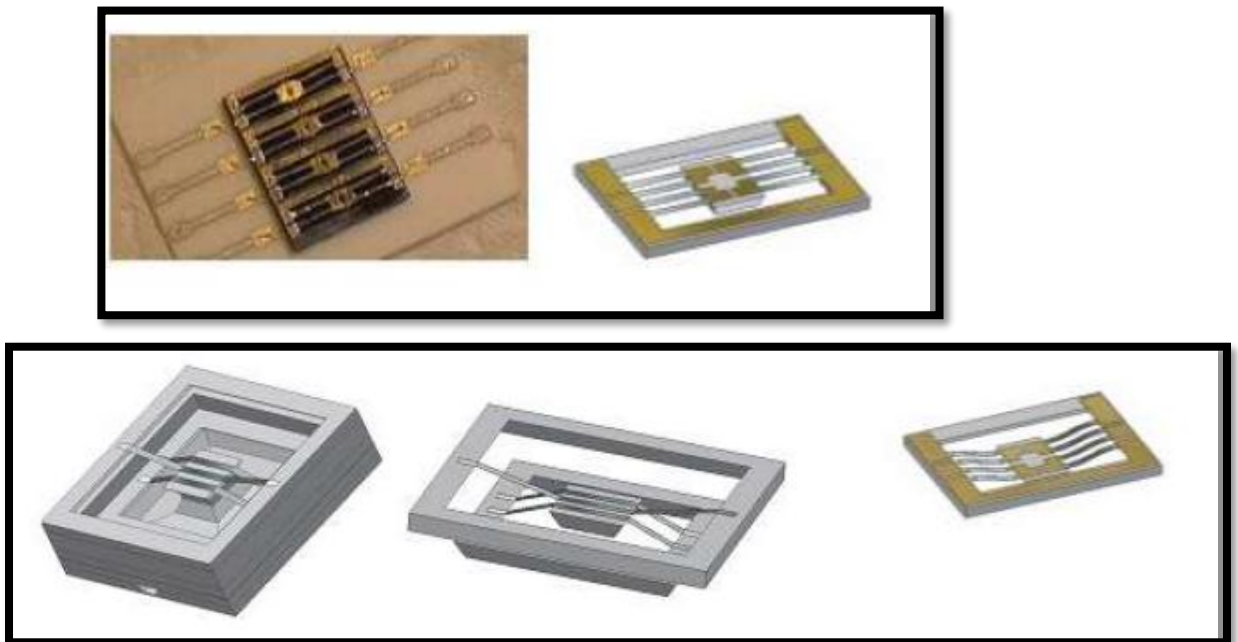
Ce microsysteme est commercialisé par la firme NIMESIS spécialisée dans la fabrication d'alliages à mémoire de forme. Dans ce cas l'alliage à mémoire de forme actif est un ressort (en rouge sur la photo) qui se rétracte par chauffage ohmique. Ce mouvement permet de positionner la tablette centrale sur un plan à l'endroit souhaité.



*Figure I.26: Micro positionneur en AMF.*

### I.9 .3.3 Micro actionneur

L'actionneur (TiNi Alloy Company) est constitué de 8 rubans de TiNi de  $4\mu\text{m}$  d'épaisseur qui peuvent faire déplacer une pièce d'environ 40g sur une distance allant de 100 à  $400\mu\text{m}$ . Une batterie de 2,4 volts produisant un courant compris entre 60 et 80mA est nécessaire.

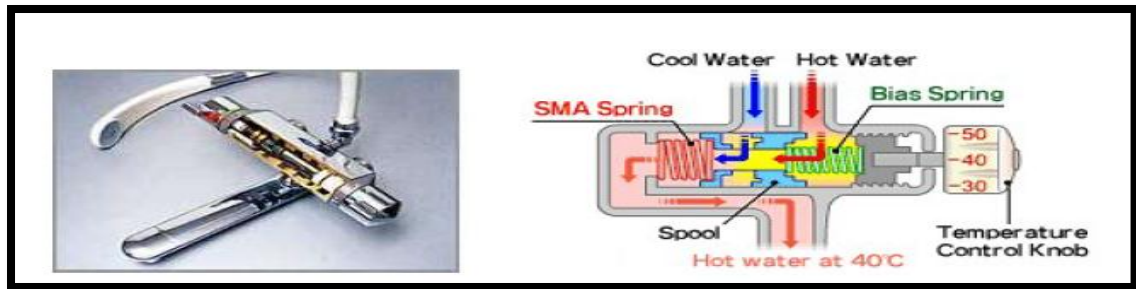


*Figure I.27: Micro actionneur.*

### I.9 .4 Domotique

Bien souvent on trouve des applications dans les installations dans les maisons au niveau des sanitaires, de la détection, sécurité, etc. On peut par exemple citer la valve thermostatée au niveau des robinets d'eau.

Pour éviter l'arrivée d'eau brûlante au début de l'écoulement les débits d'eau chaude et d'eau froide sont contrôlés par l'action d'un ressort en alliage à mémoire de forme.



*Figure I.28: Valve thermostatée.*

### **I.9.5 Secteur militaire : Drone urbain**

Il s'agit d'un drone opérationnel dédié à la surveillance en milieu urbain utilisé par la police aux USA. Il en existe aujourd'hui des centaines de modèle ; Un des objectifs majeurs des États-majors militaires et policiers est la 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. 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 I.29 : Drone urbain.*



### Références:

- [1] G B Kauffman, I Mayo :The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications,Chem Educator, vol. 2,p.1–21, 1997.
- [2] D C Lagoudas : Shape memory alloys , modeling and engineering applications, Springer, TX, USA, 2008.
- [3] E BASTARASH : Structure et propriétés des alliages a mémoires de forme Titane-Nickel nanocristallins obtenus par traitements thermomécaniques, Thèse de Maitrise En Génie Mécanique, Université de Montréal, 2006.
- [4] J Ni , M Abdel Wahab : A numerical kinematic model of welding process for low carbon steels,Computers & Structures, Vol.186, P.35-49 ,2017.
- [5] Y Lai ,Y Hu :Unified solution for poroelastic oscillation indentation on gels for spherical ,conical and cylindrical indenters, Soft Matter,vol.13: p.852-861, 2017.
- [6] M Mantel, Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la phase martensitique dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al, thèse de Doctorat, INSA Lyon , 1985.
- [7] H Kribs : Etude du vieillissement et de la stabilisation d'alliage à mémoire de forme : cas du Cu-Al-Mn, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 1989.
- [8] J DeVos, L Delaey , E Aernoudt : Theoretical analysis and physical transformation model for self-accommodating group of 9R martensitic variants , Vol. 69, p. 511–517, 1978.
- [9] A Amengual , F C Lovey, V Torra, :The hysteresis behaviour of a single–interface martensitic transformation in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys, Scripta Me, Vol. 24, p. 2241–2246, 1978.
- [10] R Romero, M Stipcich :The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloys, Le Journal de Physique IV, vol.11,p. Pr8–135–Pr8–140,2001.
- [11] J W Christian , G B Olson, M Cohen : Classification of Displacive Transformations : What is a Martensitic Transformation? ,Le Journal de Physique IV, vol.05, p.C8–3–C8–10 ,1995.
- [12] L Kaufman, M Cohen: The martensitic transformation in the iron nickel system,

Transf. Soc. Min. AIME, Vol. 206, p. 1393–1401, 1956.

[13] k Otsuka , x Ren : Physical metallurgy of Ti–Ni based shape memory alloys, Prog Mater Sci, vol.50, p.511–678, 2005.

[14] G B Olson, M Cohen :A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation, Met. Trans. A, vol.17, p.1897-1904, 1976.

[15] G Guenin, Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques Cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al, Thèse d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), 1979.

[16] L Manosa, A Planes, D Rouby, P Fleischmann, J L Macqueron , M Morin :On the origin of acoustic emission during thermoelastic martensitic transformations, proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and technology, Bochum (Allemagne) , p.313-318, 1989.

[17] M Robin, Etude de la transformation martensitique en avalanche d'un alliage de fer à 32% nickel et de l'émission électrique associée , Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 1981.

[18] J Van Humbeeck, : La transformation martensitique, Technologie des alliages à mémoire de forme , Paris: Hermès, p.63-87, 1994.

[19] M. Benchiheb : Contribution à l'étude du vieillissement sous contrainte d'un alliage ternaire à mémoire de forme Cu-Zn-Al , Thèse de Magister, Université d'Annaba (Algérie), p.107 , 1993.

[20] M.BENCHIHEUB : Etude thermomécanique des états mixtes Auténite- Martensite d'un alliage à mémoire de forme CuZnAl , Thèse de Doctorat d'Etat, Université Badji Mokhtar , Annaba, Algérie, p.88, 2006.

[21] J M G Fuentes, P Gumpel , J Strittmatter : Phase change behavior of nitinol shape memory alloys, Advanced Engineering Materials, vol. 4, p.43 7-451, 2002.

[22] Rapport des alliages à mémoire de forme, actualisation Centre d'animation régional en matériaux avancés C.A.R.M.A, p.53 , 2001

- [24] J M Jani, M Leary, A Subic, M A Gibson : A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Mater. Des, vol.56, p.1078–1113,2014.
- [25] A P Markopoulos, I S Pressas, D E Manolakos : Manufacturing processes of shape memory alloys , in Materials Forming and Machining, Research and Development, p. 155-180,2016.
- [26] G Guenin : Martensitic transformation and thermomechanical properties, engineering materials, Vol.101-102,p. 339-392 , 1995.
- [27] N Nakagawa , A H Cragg ,T P Smith , F Castaneda , W H Barnhart , S C DeJong : A retrievable nitinol vena cava filter , experimental and initial clinical results , Vasc Interv Radiol, vol.5,p.507-12,1994.
- [28] T Duerig , A Pelton , D Stöckel : An overview of nitinol medical applications , Mater Sci Eng A , vol.273–275, p.149-60, 1999.
- [30] S K Bhaumik , C N Saikrishna , K V Ramaiah , M A Venkataswamy :Understanding the fatigue behavior of NiTiCu shape memory alloy wire thermal actuators, Key Eng Mat ,vol.378–379, p.301–16,2008.

Chapitre II : Les alliages TiNiCu et leurs propriétés

II.1 Introduction

Les alliages TiNiCu sont des dérivés du binaire TiNi qui a été le précurseur des AMF utilisés dans les applications industrielles. Historiquement, ces premiers alliages ont été découverts aux USA au début des années soixante par le Naval Ordnance Laboratory. Ils étaient connus sous le nom de Nitinol. Depuis lors, les investigations n'ont cessé de croître, démontrant que les alliages TiNi sont très attractifs en raison de leur effet mémoire de forme et de leurs bonnes propriétés mécaniques, notamment dans le secteur du biomédical et industriel. Toutefois des raisons multiples ont freiné cet essor. Elles sont surtout liées à leur coût et la difficulté de leur usinage et mise en forme. En effet, les AMF TiNi sont très sensibles à la composition [1], aussi la maîtrise est primordiale dans leur fabrication ce qui se répercute sur l'utilisation de moyens de mise en forme onéreux. La figure 1 montre la variation de la température de début de transformation martensitique,  $M_s$ , en fonction de la concentration de Nickel. Pour la composition surstoéchiométrique en Ni. La température  $M_s$  évolue vers les basses températures pour des variations très petites de la teneur en Ni.

L'ajout d'un troisième élément, voire un quatrième, peut lever ces difficultés.

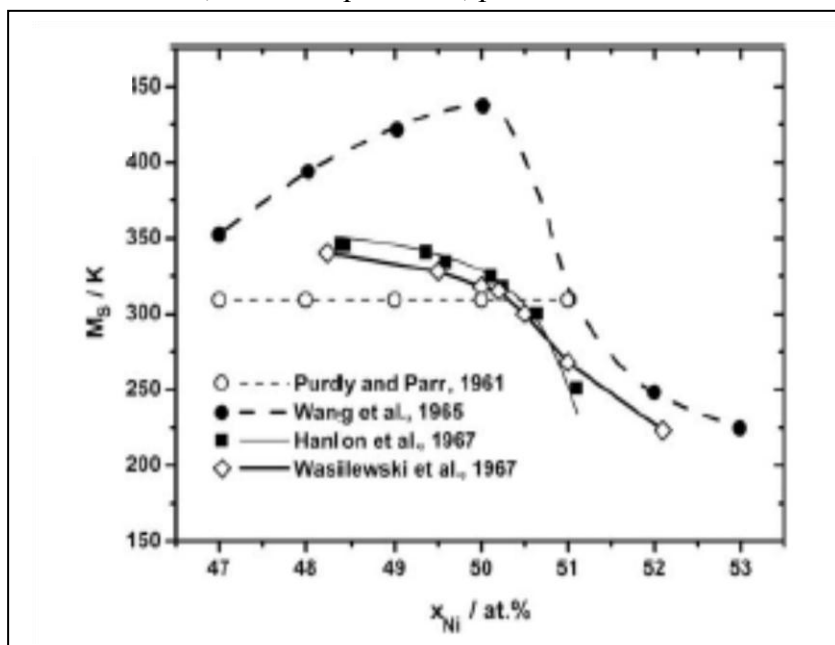
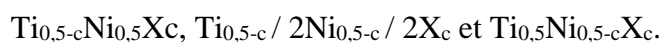


Figure II.1: Variation de  $M_s$  en fonction de la concentration de Ni [1].

L'effet de l'ajout d'éléments ternaires a été largement analysé conduisant à des résultats intéressants. La température de transformation de la martensite est fortement influencée par la composition et les éléments d'alliage se trouvant dans la matrice NiTi. Les alliages ternaires sont substitués en position Ni et Ti en fonction de la configuration électronique de l'alliage ternaire rajouté. Par exemple Zr et Hf ont une configuration électronique similaire dans leur couche externe avec Ti. Par conséquent, ces éléments se substituent à Ti plutôt qu'aux atomes de Ni [2].

Les principaux éléments d'ajouts au binaire TiNi sont Fe, Al, Cu, Nd, Hf, Zn, Cr, Co et Mn qui sont susceptibles de changer le comportement de la transformation martensitique et des propriétés qui en découlent. Trois formules ont été utilisées dans ce cas :



Parmi les éléments d'addition le cuivre est un élément très prometteur sur le plan applications. L'alliage ternaire NiTiCu est l'un des AMF les plus étudiés en raison de ses excellentes performances d'actionneur dans diverses applications biomédicales et techniques.

Lors de l'ajout du cuivre au binaire TiNi, les propriétés de mémoire de forme, la stabilité de la transformation et la résistance à la fatigue sont améliorées. On observe aussi une réduction de la température de début de la transformation martensite ( $M_s$ ) et la réduction de formation des précipités [3,4]. Ces propriétés exceptionnelles du TiNiCu font de cet alliage un candidat prometteur aux applications les plus diverses en particulier dans le domaine du biomédical pour sa bonne biocompatibilité.

Tous ces alliages sont fabriqués à partir de la composition équiatomique (ou proche) de l'alliage binaire TiNi qui est donc la référence dont quelques particularités sont données dans ce qui suit. La connaissance du diagramme d'équilibre du TiNi permettra de mieux comprendre les processus qui font apparaître les phases produisant la mémoire de forme et les propriétés qui en découlent. De fait, nous allons développer un peu plus l'alliage binaire TiNi pour revenir sur les propriétés du ternaire TiNiCu.

## II.2 L'alliage binaire TiNi

### II.2.1 Généralités sur l'alliage TiNi.

Compte tenu de leurs remarquables propriétés, les alliages base TiNi peuvent être considérés comme les plus commercialisés à l'heure actuelle. Ces propriétés fonctionnelles

intéressantes ont favorisé leur utilisation dans de nombreux domaines d'activité [5] tels que : la médecine, l'aéronautique, la robotique ...etc. Ci-dessous sont énumérées quelques propriétés intéressantes de ce type d'alliage :

- \* une bonne tenue mécanique ( $R_m = 800$  à  $1000$  MPa).
- \* des propriétés thermomécaniques intéressantes : une force de recouvrement récupérable non négligeable lors de changement de phases.
- \* une faible conductivité thermique.
- \* un comportement en fatigue nettement supérieur à celui de ses principaux concurrents (AMF cuivreux), ce qui le rend apte aux fonctionnements répétitifs.
- \* des propriétés chimiques satisfaisantes, en particulier une bonne résistance à l'oxydation ou à la corrosion (car ils sont recouverts d'une couche mince d'oxyde agissant comme une couche de passivation).

Le tableau II.1 présente les différentes propriétés thermomécaniques ainsi que les différentes grandeurs physiques de l'alliage Ti-Ni [6]

L'inconvénient majeur que présente cet alliage est lié à sa mise en œuvre délicate et donc à son coût. Du fait de la dureté du matériau, des techniques sophistiquées comme l'électroérosion, découpe par jet d'eau et usinage laser, doivent être envisagées pour la réalisation de pièces de géométrie complexe, ce qui engendre des coûts de production élevés.

### II.2.2 Diagramme d'équilibre

Parmi les différentes phases que présente l'alliage binaire Ti-Ni, seul le composé intermétallique proche de la stoechiométrie (49 à 54% at de Ni) présente une transformation martensitique avec des propriétés de mémoire de forme. En effet, la phase haute température  $\beta$ , type B2 (Cs-Cl), qui présente une transformation martensitique, correspond sur le diagramme de phase (figure II.2) à une zone proche de la composition équiatomique (zone hachurée sur la figure II.2) [7]. On peut remarquer sur ce diagramme d'équilibre que le domaine d'existence de la phase Ti-Ni équiatomique est relativement étroit. Cependant il est à noter, que pour cette composition, le diagramme d'équilibre Ti-Ni reste assez controversé.

Pour la composition équiatomique, la température  $M_s$  est de l'ordre  $60$  à  $70^\circ\text{C}$ . Elle évolue en fonction de la composition comme le montre la figure 1.

Propriétés	Austénite	Martensite
<b>Propriétés de la transformation martensitique</b>		
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 superélastique (%)	Monocristal : 10 Poly cristal : 4	
<b>Propriétés physiques</b>		
Température de fusion (°C)	1310	
Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	6.55	6.47
Conductibilité thermique (W/m.°C)	18	8.6
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> Ωm)	11	6.6
Tenue en corrosion	Excellente	
<b>Propriétés électriques et magnétiques</b>		
Résistivité électrique à 20°C (10 <sup>-6</sup> Ωm)	1.0	0.8
Perméabilité magnétique	<1.002	
<b>Propriétés mécaniques</b>		
Module de Young (GPa)	~83	~28 à 41
Limite élastique (MPa)	200 – 800	150 – 300
Résistance mécanique maximale $R_m$ (MPa)		800 - 1100
Allongement à la rupture (%)		15- 40
Dureté (Hv)	~300	~200

*Tableau II.1 : Propriétés de l'alliage Ti-Ni [8].*

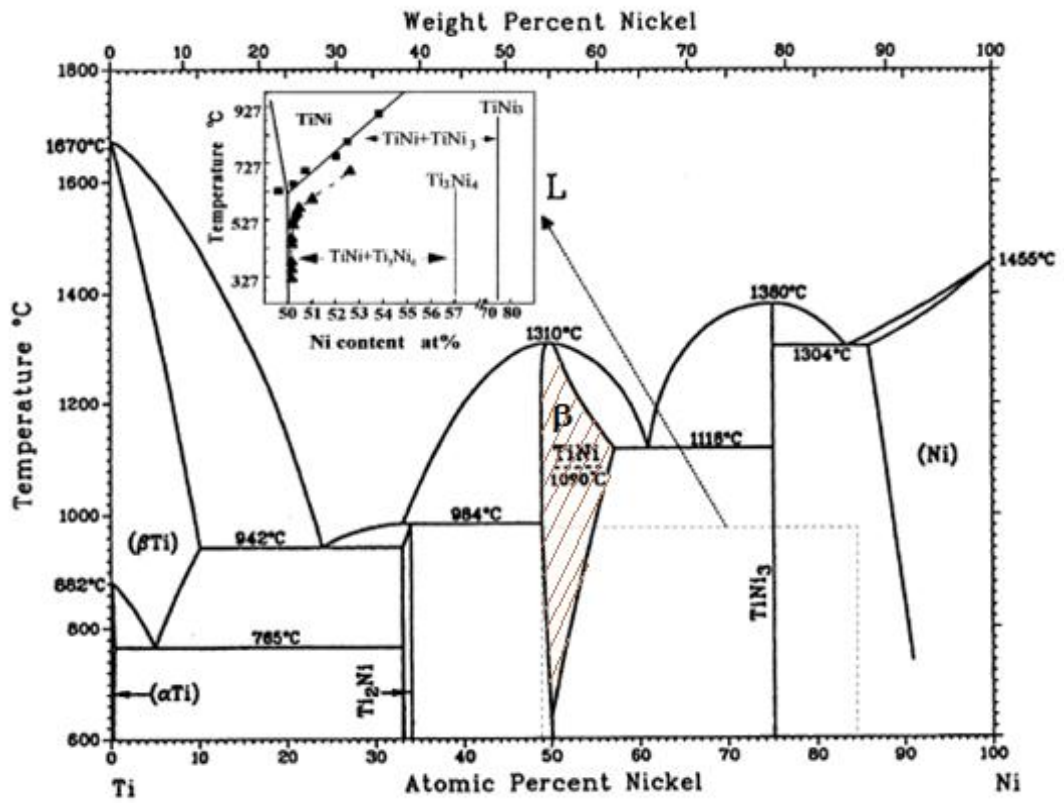


Figure II.2: Diagramme d'équilibre de l'alliage TiNi [7].



La connaissance du diagramme d'équilibre du système NiTi est primordiale pour le choix futur des traitements thermiques qui permettent de mettre en œuvre les caractéristiques de mémoire de forme.

La présence de la phase NiTi proche de la composition équiatomique à haute température a été d'abord mise en évidence par Laves et Wallbaum [9]. Duwez et Taylor [10] ont été les premiers à rapporter la décomposition de NiTi en  $Ti_2Ni$  et  $NiTi_3$  à  $800^\circ C$ .

En 1955, Poole et Hume-Rothery [11] ont réalisé un examen complet du diagramme de phase NiTi au-dessus de  $900^\circ C$ . Ils ont montré ainsi que la limite de solubilité pour les alliages riches en Ti (proche de 50% de Ni) est pratiquement une droite. Du côté 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 NiTi subit une décomposition de type eutectoïde à  $800^\circ C$ .

En 1961, Purdy et Parr [12] ont étudié le diagramme de phases NiTi 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 décompositions eutectoïde. Ils ont trouvé que la phase NiTi se transforme en une phase  $\pi$  (de structure hexagonale) et cette transformation est réversible. Ils ont observé que la phase de cette transformation se manifeste à une température assez basse favorisant l'annulation du processus de diffusion. Bien qu'ils n'aient pas utilisé le terme martensitique, c'était la première observation de la transformation martensitique dans l'alliage NiTi.

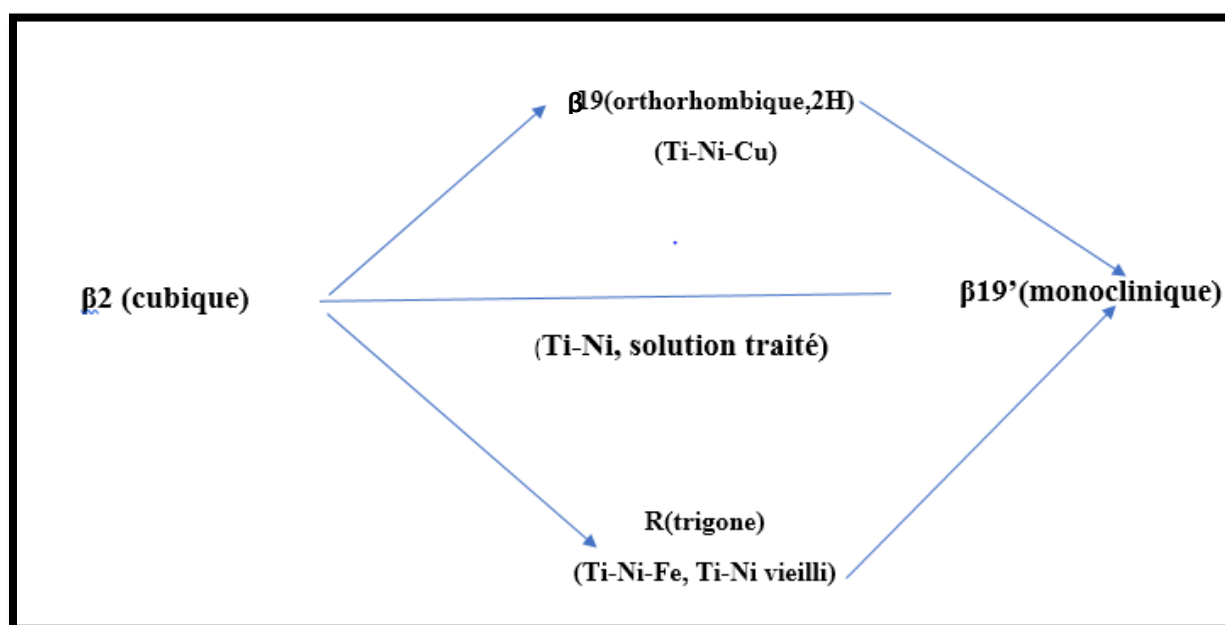
Après la découverte de l'effet de mémoire de forme en 1963, le diagramme de phases NiTi a été réexaminé par Wasilewski et al [13]. Ils ont mis en évidence une nouvelle phase NiTi et ont proposé un nouveau diagramme de phase qui comporte une décomposition péritectoïde à  $625^\circ C$ . Cette décomposition n'a jamais pu être confirmée par des travaux ultérieurs.

D'une manière générale, hormis ces contradictions des différents chercheurs, on peut dégager plusieurs caractéristiques générales concernant ce diagramme :

- Pour  $T < 650^\circ C$ , le domaine d'existence de la phase  $\beta$  devient très étroit, est compris entre 50 et 50,5% at. en Ni.
- La limite de solubilité de la phase  $\beta$  dans les alliages riches en Ti est presque verticale et correspond à 50% at. de Ti.

- La limite de solubilité de la phase  $\beta$  dans les alliages riches en Ni diminue graduellement en descendant en température et devient négligeable à 500°C.
- Les alliages riches en Ni (>50,4% Ni) produisent des précipités au cours du traitement de vieillissement de sorte que le produit final est constitué du NiTi<sub>3</sub> et de la matrice NiTi.

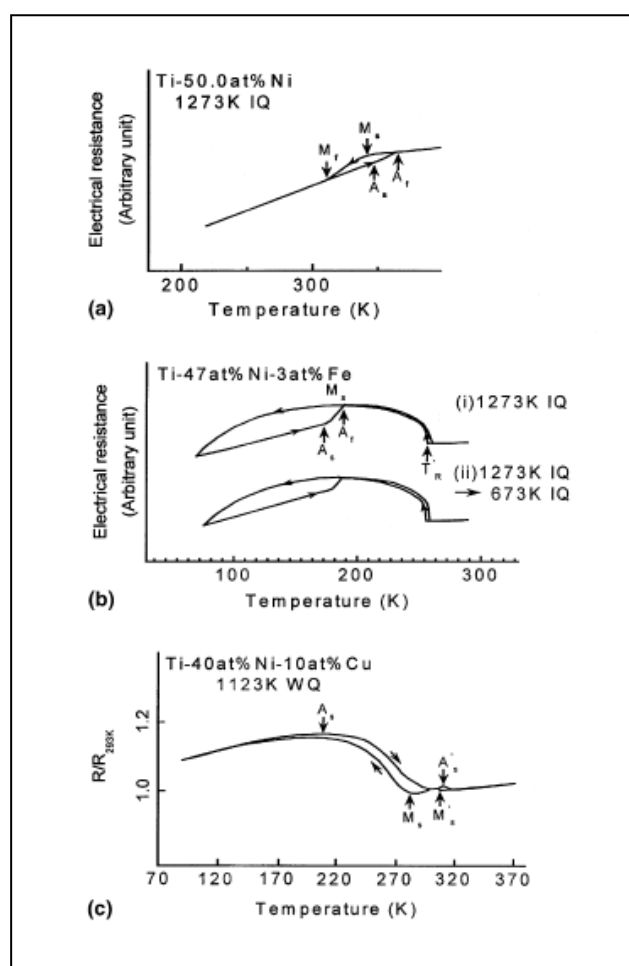
Les phases qui peuvent apparaître lors d'une transformation martensitique dans les alliages TiNi dépendent de la composition et des traitements thermomécaniques subis par l'alliage. En général on observe une transformation en une seule étape ou en deux étapes, c.a.d l'apparition de deux phases consécutives lors du refroidissement. Selon l'apparition de chaque phase, le comportement de l'alliage est bien entendu différent. On peut ainsi observer ces différentes phases qui sont résumées selon le schéma de la figure II.3 pour différents types d'alliages.



**Figure II.3: Différentes phases apparaissant lors d'un refroidissement continu d'alliages à base de TiNi.**

Afin de fixer les idées nous présentons sur la figure II.4 la mesure de la résistance électrique en fonction de la température [7] pour les trois alliages cités à la figure II.3. La figure II.4 (a) [14] est obtenue lorsqu'un alliage binaire équiatomique TiNi trempé à partir de la phase mère  $\beta_2$  à haute température. La martensite, dans ce cas, est appelée  $\beta_{19}$  (monoclinique), dont la structure sera discutée plus tard. La preuve du relief de surface, c'est-

à-dire la preuve de la transformation martensitique, a été obtenue par Otsuka et al. [15] et Sandrock et Hehemann [16] indépendamment. Ils ont en outre confirmé que la transformation est thermoélastique en observant la croissance et le retrait progressifs des martensites lors du refroidissement et du chauffage, respectivement. En considérant davantage la présence de l'hystérésis de transformation, ils ont pu conclure que la transformation est thermoélastique de premier ordre.



**Figure II.4 Courbes de résistance électrique en fonction de la température pour trois transformations typiques dans les alliages à base de Ti – Ni [7]**  
**(a) transformation B2 – B19' ;**

- (b) transformation  $B2 - R - B19'$  ;
- (c) Transformation  $B2 - B19 - B19'$ .

Ensuite, le deuxième type de transformation est représenté sur la figure II.4 (b) [17]. Dans ce cas, la courbe de résistance en fonction de la température est caractérisée par une forte augmentation de la résistance lors du refroidissement, puis diminue lors d'un refroidissement supplémentaire. La première transformation lors du refroidissement caractérisée par une forte augmentation de la résistance et une hystérésis de température extrêmement faible (1–2 K) est appelée "prémartensitique ou transformation de phase R ", car la phase du produit a été considérée comme rhomboédrique à un moment donné, bien qu'elle se soit avérée être trigonale plus tard. De plus, cette transformation en phase R était considérée comme un comportement prémartensitique (effet précurseur) avant la transformation martensitique ultérieure, mais il est maintenant établi qu'il s'agit d'une transformation martensitique elle-même, qui entre en compétition avec la transformation martensitique ultérieure. La deuxième transformation caractérisée par une grande hystérésis de température sur la figure 7 (b) représente la transformation subséquente de la phase R en phase  $\beta 19$ .

Bien que ces résultats soient présentés pour l'alliage Ti – 47Ni – 3Fe, les transformations similaires sont obtenues même pour les alliages Ti – Ni riches en Ni, s'ils sont traités thermiquement à une température de manière à produire des précipités de  $Ti_3Ni_4$ . La transformation de phase R a lieu également dans les alliages Ti – Ni binaires, s'ils sont écrouis puis recuits à des températures bien déterminées (autour de 673 K), de sorte qu'un réarrangement d'une forte densité de dislocations s'opère dans ces alliages. Les conditions dans lesquelles la transformation de phase R se produit, réside dans le remplacement de la transformation  $\beta 19$  par la transformation de phase R suite à l'introduction de précipités ou de dislocations.

Le troisième type de transformation est obtenu lorsque le Ni est substitué par le Cu dans un binaire Ti – Ni, comme indiqué pour Ti – 40Ni – 10Cu sur la Figure. II.4(c) [18]. Dans ce cas, la transformation se produit en deux étapes, repérée comme indiqué par  $M_{0s}$  et  $M_s$ , respectivement, lors du refroidissement. La martensite lors de la première transformation est appelée  $\beta 19$  (orthorhombique), et la seconde transformation représente celle de  $\beta 19$  à  $\beta 19'$ . Dans le cas des transformations martensitiques dans les alliages  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ , elles ont une dépendance de la composition, comme le montre la figure 1.

Lorsque  $x \geq 7,5$ , les transformations se produisent en deux étapes comme décrit ci-dessus c.a.d.  $\beta_2 - \beta_{19} - \beta_{19}'$ .

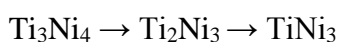
Cependant, la question reste ouverte de savoir si la deuxième transformation  $\beta_{19} - \beta_{19}'$  se produit ou non, lorsque  $x > 16$ .

### II.3 Phénomènes de précipitation

La précipitation est très liée aux effets de composition. Les alliages surstoechiométriques en nickel sont particulièrement sensibles aux phénomènes de précipitation.

Nishida et Al [19] ont étudié les transformations contrôlées par diffusion à des températures plus élevées pour un alliage Ti – 52Ni, en utilisant la métallographie, la microscopie électronique et l'EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie). En conséquence, ils ont constaté que trois phases  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  et  $TiNi_3$ , dont chaque composition a été confirmée par EDS, apparaissent en fonction de la température et du temps de vieillissement. Ils ont trouvé qu'à une température de vieillissement basse et temps de vieillissement plus court, la phase  $Ti_3Ni_4$  apparaît, tandis qu'à une température de vieillissement plus élevée et un temps de vieillissement plus long de la phase  $TiNi_3$  apparaît. Aux températures et durées intermédiaires la phase  $Ti_2Ni_3$  apparaît. Ils ont également observé que par vieillissement prolongé, la phase préexistante  $Ti_3Ni_4$  est absorbée dans la matrice et le nombre et la taille des précipités de la phase  $Ti_2Ni_3$  augmentent.

De la même manière, par vieillissement prolongé, la phase préexistante  $Ti_2Ni_3$  a été observée dans la matrice, ainsi que le nombre et la taille de la phase  $TiNi_3$  ont augmenté. Autrement dit, ils ont confirmé que les phases  $Ti_3Ni_4$  et  $Ti_2Ni_3$  sont des phases intermédiaires. Ces transformations par diffusion se produisent dans l'ordre suivant avec l'augmentation de température et temps de vieillissement, ( $TiNi_3$  étant la phase d'équilibre) :



Le phénomène de précipitation a des conséquences sur le comportement de l'alliage Ti-Ni. En effet, Wu et al ont montré que pour l'alliage en solution solide ou lors des premiers stades de vieillissement, la transformation de la phase martensitique apparaît à basse température en favorisant l'apparition d'une deuxième phase dite phase R [20]. Un recuit à 600°C favorise la formation de précipité  $TiNi_3$  ou  $Ti_2Ni_3$  et appauvrit donc la matrice en Ni. Ainsi, la phase  $\beta$  évolue vers la composition stoechiométrique, ce qui restaure un comportement proche de celui

du Ti-50at%Ni. Une étude a notamment été effectuée sur ce sujet [21]. L'effet des précipités a été également observé sur le comportement mécanique et par conséquent, sur le comportement pseudoélastique et l'effet mémoire de forme [22, 23].

### II.4 Cristallographie de l'alliage NiTi

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.

#### II.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 (de type de CsCl) (figure II.4). 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 [24].

La phase B2 peut être retenue par trempe à partir d'une haute température (aux environs de 900°C). C'est la phase qui joue un rôle essentiel dans la transformation martensitique et les effets de mémoire de forme associés.

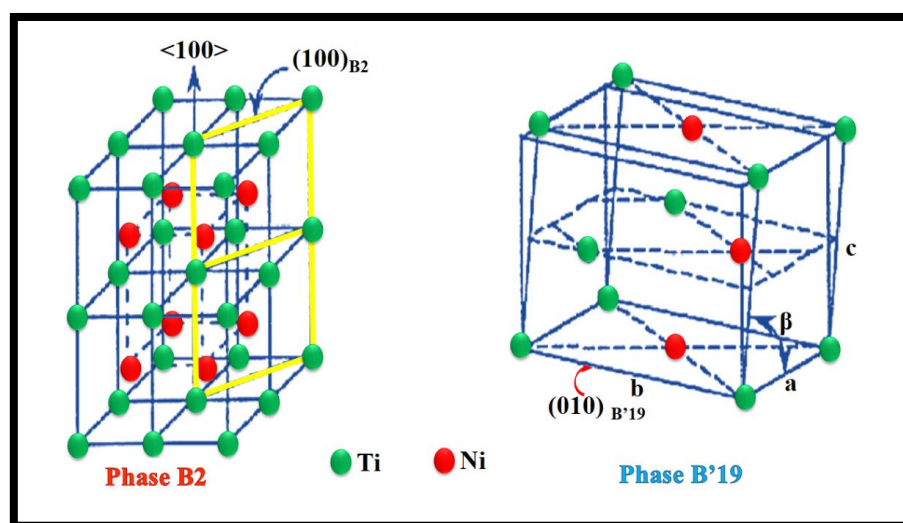


Figure II.5 : Structures martensite ( $B19'$ ) et austénite ( $B_2$ ) du système NiTi [17].

### II.4.2 Phase martensite

Depuis la découverte des propriétés intéressantes de Ti-Ni, plusieurs chercheurs [25,26] 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. Seul Bühner et ses collaborateurs [27] 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 [28] par des mesures en rayons X. Cette structure monoclinique est appelée  $B19'$  (figure II.4).

### II.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 [29]. La structure de cette phase correspond à une distorsion rhomboédrique de la maille cubique. Cette distorsion apparaît 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 II.4). Les paramètres de cette structure rhomboédrique sont :  $a=0.602$  nm et  $\alpha=90.7^\circ$

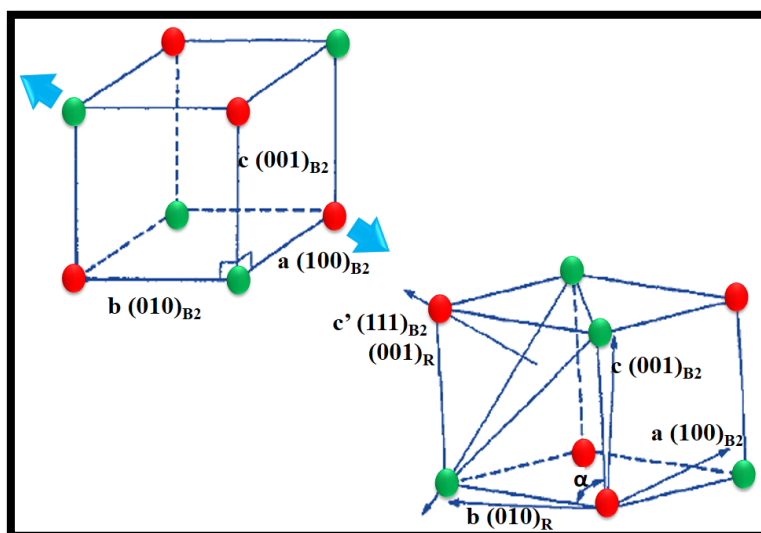
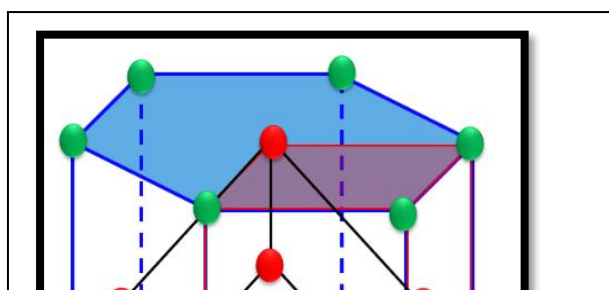


Figure II.6 : Changement structural de l'austénite en phase R.

La structure rhomboédrique de la phase R peut être également indexée avec les paramètres d'une structure hexagonale (figure II.5) [24].



*Figure II.7 : Structure rhomboédrique de la phase R du NiTi*

### II.5. Influence des éléments d'addition

L'étude de l'influence des éléments d'addition sur les alliages Ti-Ni a été conduite depuis de nombreuses années. Ces éléments d'addition peuvent être d'intérêt industriel et permettent de modifier les caractéristiques de la transformation, en particulier les températures, l'hystérésis de la transformation, la limite élastique des différentes phases ainsi que la stabilité de l'alliage.

La température de transformation  $M_s$  d'un alliage équiatomique est de l'ordre de 60°C, mais peut varier fortement si des ajouts sont faits (figure II-6). Ces ajouts permettent d'obtenir l'effet mémoire de forme sur une gamme de température plus étendue. Un ajout de zirconium élève la température  $M_s$  [6] alors que le fer a tendance à la faire diminuer [30]. Il faut noter que le titane est très réactif vis à vis de l'oxygène (surtout à l'état fondu) et qu'on retrouve toujours divers oxydes dans la matrice métallique, même si les teneurs en oxygène peuvent être limitées par des procédés de fusion sous vide. Une augmentation du taux d'oxygène dans l'alliage provoque une diminution de ses points de transformation [6]



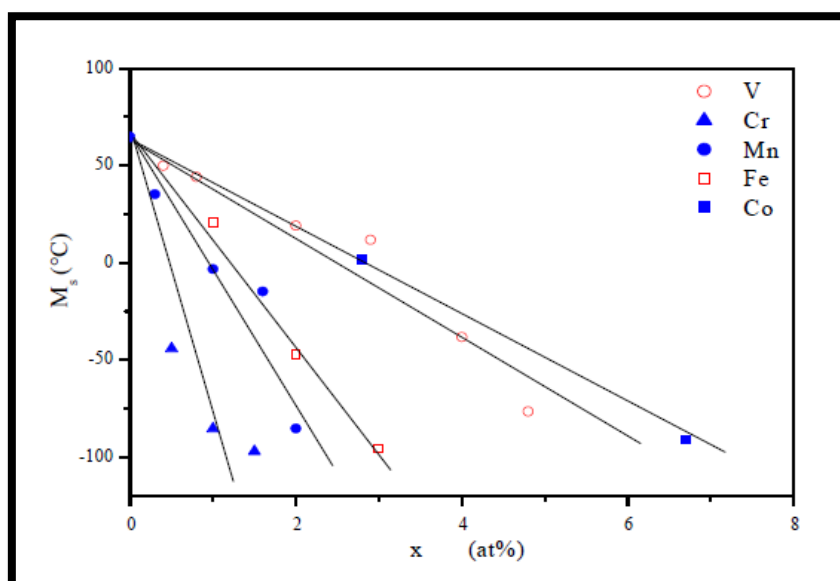


Figure II-8 : Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température  $M_s$  [31].

L'ajout d'un troisième élément à l'alliage binaire Ti-Ni permet de modifier, en plus des points de transformation, d'autres caractéristiques, en particulier :

- \* amélioration de la stabilité.
- \* maîtrise de l'hystérésis.
- \* augmentation de la limite élastique de l'austénite.
- \* augmentation ou diminution de la pseudo "limite élastique" de la martensite.

De même, certains éléments d'addition, tel que le cuivre ou le palladium (à partir de 10%) sont à l'origine de la présence d'une autre phase, hors d'équilibre, de structure B19 (orthorhombique). Dans le cas de l'ajout du cuivre, on observe que celui-ci influe assez peu sur la température de transformation martensitique  $M_s$ . Lorsque la concentration de Cu est inférieure à 5%, la température  $M_s$  reste pratiquement constante, et ne commence à diminuer sensiblement qu'au-delà de 10%. L'addition de quelques pourcents de cuivre permet de :

- \* éviter la phase R.
- \* simplifier le comportement réversible du matériau.
- \* maîtriser l'étalement de la transformation et de l'hystérésis

## II.6 Les alliages nanostructurés à mémoire de forme

### II.6.1 Introduction

Les matériaux nanométriques présentent des caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles qui jouent un rôle très important en termes d'applications dans les technologies

avancées. La recherche et le développement de ces matériaux ont été une force motrice majeure dans les universités et les industries pour produire de nouveaux produits intelligents au profit de la société. Au cours des deux dernières décennies, des progrès significatifs ont été accomplis vers le développement de nouveaux types de nanomatériaux par diverses méthodes, physiques, chimiques et biologiques, souvent directement inspirés de la nature.

De nombreux progrès ont déjà été réalisés, donnant naissance à des matériaux intelligents, en exploitant leurs excellentes caractéristiques nanométriques. Les matériaux à mémoire de forme nanostructurés font partie de cet essor technologique. Avec la tendance actuelle vers les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et même les systèmes nano-électromécaniques (NEMS), les structures nanométriques jouent un rôle prépondérant.

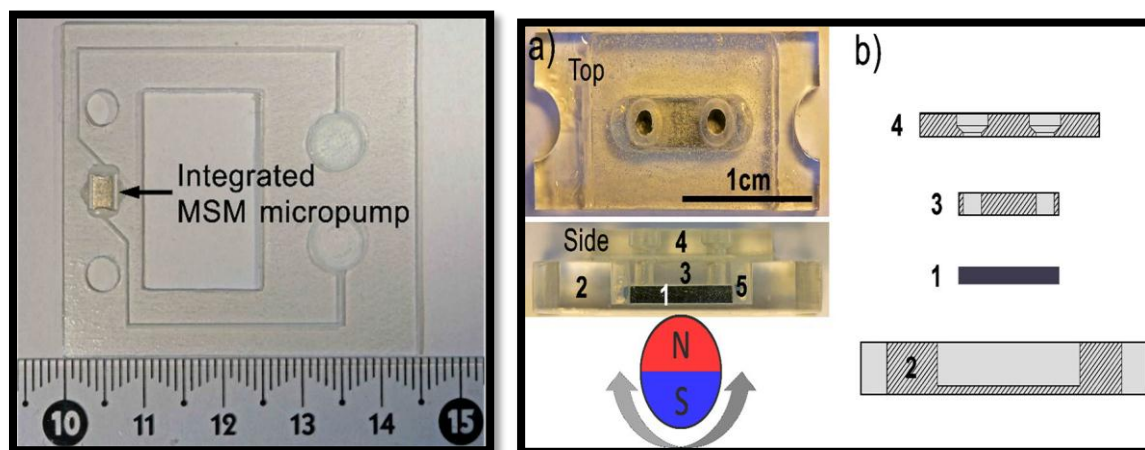
### **II.6.2 Applications des alliages nanostructurés à mémoire de forme**

L'enjeu de développer des nanomatériaux à mémoire de forme nanostructurés est double. En premier lieu c'est la miniaturisation de plus en plus exigeante des systèmes pour leur utilisation nano-industrielles (nano-robotique, nano-manipulation, etc.) qui a été le levier de développement dans ces alliages. De même que la course aux performances toujours plus grandes, a boosté la recherche de structures nanocristallines car dans cet état, les propriétés de ces matériaux sont nettement améliorées. Beaucoup d'applications ont vu le jour utilisant les nanomatériaux à mémoire de forme y compris ceux de TiNiCu. Nous présentons ici quelques applications parmi les plus récentes utilisant ces types de matériaux nanocristallins aussi bien rentrant dans la miniaturisation des systèmes que dans la fabrication de nanosystèmes.

#### **II.6.2.1 Micropompe à base d'AMF**

Le contrôle précis du débit de fluides à l'échelle microscopique a été un défi technologique dans le domaine de la microfluidique. La microfluidique active, où une manipulation de liquides en très petites quantités est nécessaire, utilise des composants actifs sous forme de micropompes ou de microvalves. Ces avantages comprennent une réduction de l'échantillon et du réactif utilisé, sensibilité plus élevée, temps de traitement plus courts et dosage précis des volumes de l'ordre du nanolitre. Les micropompes ont des applications industrielles potentielles, telle que par exemple, l'administration de petites quantités de colle pendant les processus de fabrication ou encore des applications biomédicales, y compris des dispositifs d'administration de médicaments portables ou implantés. La micropompe peut être destinée aux applications de laboratoire sur puce, aux systèmes HPLC et chromatographie en phase gazeuse, etc.

Nous présentons ici une conception optimisée d'une micropompe sans fil intégrable fabriquée à partir d'un alliage à mémoire de forme magnétique (AMF Ni – Mn – Ga). Un champ magnétique externe génère un changement de forme dans le matériau AMF, qui entraîne le fluide de la même manière qu'une pompe péristaltique. Ainsi, la pompe n'a pas besoin de contacts électriques et évite les pièces mécaniques présentes dans les technologies de pompage traditionnelles, ce qui diminue la complexité de la micropompe.



**Figure II.9 :** a) Une vue de dessus et de face de la micropompe. Un aimant cylindrique magnétisé symétriquement a été superposé sur la vue de face. Les pièces numérotées sont : (1) élément AMF, (2) plaque de base, (3) plaque intérieure, (4) plaque de recouvrement et (5) silicone.

b) Vue schématique en coupe montrant les différentes parties du montage.

liCu  
cal.

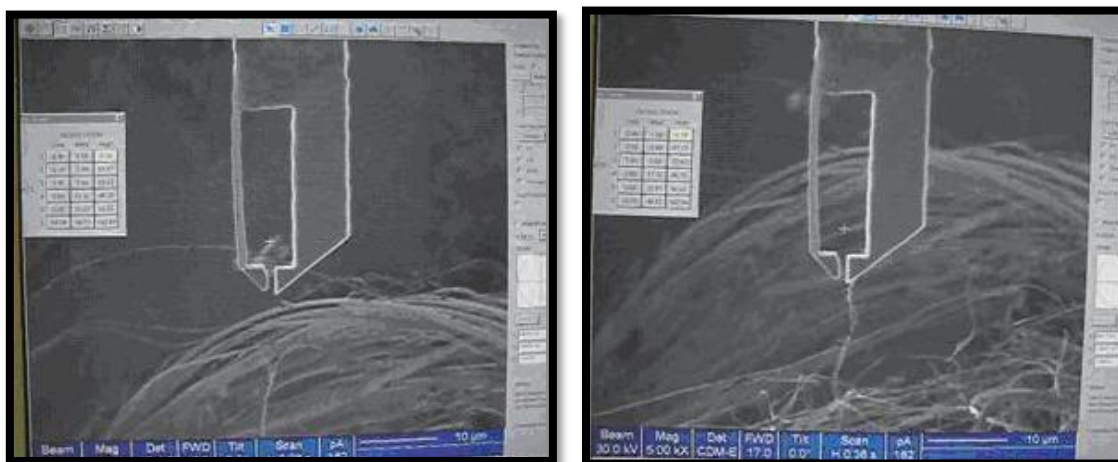
Bien entendu avec l'avènement des nanotechnologies l'alliage TiNiCu n'échappe pas à cette déferlante pour la fabrication d'alliages nanostructurés à des fins d'applications dans les divers domaines que l'on a déjà cités auparavant tels que le biomedical, l'aérospatial et d'une manière générale les nanotechnologies.

Un des défis de la nanotechnologie est de pouvoir manipuler des entités nanométriques et de les positionner sur des échelles également nanométriques. La partie fondamentale du système de nano-manipulation est la précision du nano-positionneur. Les systèmes de nano-positionnement sont généralement basés sur la conversion de la rotation des piézomoteurs en mouvement linéaire. Ces systèmes sont limités par une faible vitesse, une plage très restreinte de mouvement linéaire, une grande dérive thermique et une mauvaise stabilité [32].

Nous présentons ici une des applications d'un nanomatériau à mémoire de forme permettant de déplacer des structures nanométriques sur des distances nanométriques. Les nano-pinces sont faites à base d'alliage Ti-Ni-Cu à effet de mémoire produit avec une petite taille  $12 \times 3 \times 1 \mu^3$ , la taille des objets saisis est comprise entre 10 à 1000nm. Les nano-pinces sont contrôlées par

faisceau laser ou courant électrique. Une micrographie de ce système opérationnel est présentée sur la figure II.10 [33]. Le déplacement nanométrique se fait par un nanopositionneur non représenté ici.

Cette nouvelle technologie résoudra le problème de la nanomanipulation des micro et nanoobjets organiques et inorganiques. Le système peut être utilisé dans les différents types de microscopes.



**II.7 Les alliages à** *Figure II.10 : Pince nanométrique à base d'AMF de TiNiCu.*

### **II.7.1 Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux**

Les approches de fabrication conventionnelles telles que la fusion à l'arc, par induction, etc. ne permettent pas de modifier la composition chimique et la taille des grains des AMF à base de TiNi. Une variation même mineure de la teneur en Ni et Ti de l'alliage modifie fortement les températures de transformation. De plus les cristaux produits sont d'une grosseur qui ne favorise pas des propriétés mécaniques élevées. Pour compenser ces inconvénients, de nouvelles techniques de production sont nécessaires qui permettraient un contrôle total des comportements de mémoire de forme et de la grosseur des grains.

La recherche de structures nanométriques a pour effet d'améliorer les propriétés des matériaux et les méthodes d'obtention sont diverses. Les méthodes de préparation des nanomatériaux se divisent en deux grandes classes : "bottom-up" et "bottom-down". Le concept du "bottom-down" consiste en l'atomisation des particules et la réduction de leur taille. Les méthodes utilisées sont les techniques d'usinage, le laminage à froid, le broyage à haute énergie, etc. Dans le cas du "bottom-up", le principe consiste à construire des nanostructures à partir de zéro, atome après atome, molécule après molécule et cluster après cluster. Contrairement à la méthode "bottom-down", ils permettent la synthèse des nanomatériaux avec moins de défauts, une meilleure homogénéité, à la fois, chimiquement et par rapport à un meilleur arrangement

des structures. Dans ce cas, ce sont les méthodes d'élaboration par dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD et CVD, respectivement), et les processus en phase liquide, tels que les méthodes colloïdales, dépôt électrolytique, méthodes de croissance cristalline contrôlée ou méthodes sol – gel. Nous n'aborderons bien sûr que les méthodes qui se rapprochent du travail de cette thèse qui est le broyage mécanique à haute énergie. Ces méthodes sont généralement basées sur l'effet des déformations plastiques sévères.

### II.7.2 Elaboration des nanomatériaux à mémoire de forme

Il existe de nombreux procédés d'élaboration des alliages à mémoire de forme nanostructurés. Les variations des propriétés mécaniques, des changements microstructuraux, la formation de composés intermétalliques et de précipités sont des problèmes associés au traitement d'élaboration et de mise en forme des alliages tels que les traitements thermiques et / ou mécaniques affectant ainsi les réactions chimiques et transformation de phase dans ces alliages [34,35].

La figure II.11 résume les différents procédés d'élaboration des alliages nanostructurés à mémoire de forme. Ces méthodes regroupent la métallurgie des poudres, les méthodes additives, les procédés thermomécaniques et les procédés purement mécaniques.

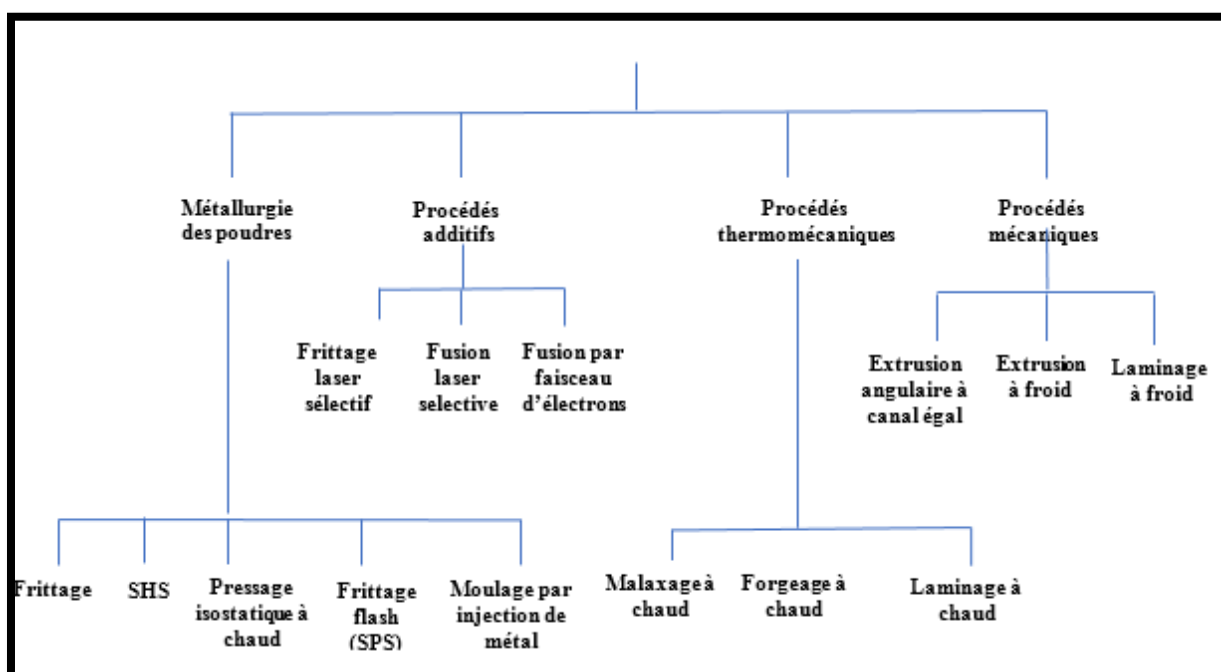


Figure II.11 : Différents procédés d'élaborations des alliages nanostructurés à mémoire de forme.

Nous allons dans ce qui suit donner une rétrospective de ces différentes méthodes appliquées à l'élaboration des AMF nanostructurés et en particulier ceux à base de TiNi.

#### II.7.2.1 Procédés mécaniques

Dans cette catégorie des procédés, un chargement mécanique est effectué pour engendrer de fortes déformations ce qui mènera aux changements de propriétés. Nous citerons les procédés les plus utilisés.

### - Extrusion angulaire à canal égal (ECAE)

Dans ce cas une déformation sévère est causée par une très forte pression uniaxiale. On observe pour les AMF à base de TiNi de grandes variations dans le comportement de la transformation martensitique et de l'état microstructural [36].

### - Forgeage à froid

Le forgeage à froid est un procédé par lequel on obtient la déformation d'une pièce sans chauffage préalable. Un traitement de recuit est préconisé dans le cas des AMF [37].

### - Laminage à froid

Le matériau est dans ce procédé soumis à des forces de compression entre deux rouleaux. Beaucoup de travaux ont été effectués en utilisant ce procédé sur les AMF [38,39]. Il est établi que pour des alliages base TiNi soumis à de fortes déformations par un laminage à froid suivi d'un recuit des structures nanométriques sont obtenues. Un excellent effet mémoire est obtenu accompagné d'une amélioration des propriétés mécaniques [33].

## II.7 .2.2 Procédés thermomécaniques

Le laminage à chaud, le forgeage accompagné de traitement thermique et l'extrusion à chaud sont des exemples de procédés thermomécaniques.

### -Forgeage à chaud

Dans ce procédé les pièces sont soumises de fortes forces de déformations à haute température pour la mise en forme désirée. Ce procédé est appliqué pour la fabrication de lingots et de billettes d'alliages AMF [35].

L'alliage à mémoire de forme de Ni-Mn-G, obtenu par forgeage à chaud, a été étudié. Il est démontré que des paramètres de forgeage à chaud sont favorables à la fabrication de pièces complexes en alliage à mémoire de forme avec d'excellents effets de mémoire de forme et sans aucun défaut majeur [40, 41].

### - Laminage à chaud

Le laminage à chaud est une technique de traitement dans laquelle le matériau est chauffé et forcé sous pression de rouleaux. La déformation par compression à chaud est un autre type de traitement thermomécanique tel que rapporté pour NiTi [42]

### II.7.2.3 Procédé par fabrication additive

Grâce à la fabrication additive, les outillages dédiés ou les bruts de matière inhérents aux procédés classiques deviennent inutiles ; les contraintes liées à leur conception et leur fabrication sont alors levées permettant un gain de temps et d'argent. Ainsi, les possibilités uniques offertes par ces technologies offrent de nouvelles perspectives pour la réalisation de formes complexes irréalisables par les procédés habituels. Nous ne citerons que le frittage par laser sélectif (**Selective laser sintering**). Le frittage par laser sélectif (SLS) est une technique de fabrication additive, qui utilise un laser à grande puissance commandé par ordinateur pour fondre de petites matières en poudre.

Les alliages à mémoire de forme tels que NiTi, Cu Al Ni, CuAlNiMn, FeMnAlNi et AlFeV Si élaborés par SLS ont des applications majeures dans le domaine des capteurs de systèmes micro-électromécaniques (MEMS), des équipements et implants médicaux et chirurgicaux [34, 43,44].

### II.7.2.4 Métallurgie des poudres

#### - Le frittage

C'est un procédé de fabrication d'une masse solide de matériau par compactage et mise en forme avec l'application de chaleur sans la faire fondre.

Le frittage conventionnel est également appliqué aux alliages à mémoire de forme NiTi [45,46].

#### - La pression isostatique à haute température (**Hot isostatic pressing**)

Le pressage isostatique à chaud augmente la densité et réduit la porosité du matériau. Dans le cas des alliages à mémoire de forme cela réduit cet inconvénient majeur issu du procédé de frittage classique [35]. Cette méthode est décrite pour deux alliages à mémoire de forme les plus largement utilisés tels que NiTi et Cu – Al – Ni – Mn [47,48]. Une variante a été utilisée pour les alliages à mémoire de forme NiTi qui produit un matériau poreux homogène avec des pores presque sphériques [47,49].

#### - La synthèse à haute température auto-propagée (**Self-propagating high-temperature synthesis /SHS**)

C'est un procédé de métallurgie des poudres dans lequel l'échantillon est soumis à une explosion thermique par l'une de ses extrémités [35]. Cette explosion thermique se propage dans le matériau de manière auto-entretenue.

Plusieurs études ont été l'objet de l'alliage à mémoire de forme NiTi fabriqué par le procédé SHS [35,50, 51].

### - Moulage par injection (Metal injection molding)

Le moulage se fait par injection de pièces à partir de mélange de poudre métallique.

Des travaux antérieurs ont reporté des études sur des AMF à base de TiNi fabriqués par moulage par injection [52,53].

### - Le frittage flash (Spark plasma sintering /SPS)

Le frittage flash, ou *spark plasma sintering* (SPS) est un procédé de métallurgie des poudres également connu sous le nom de frittage à courant électrique pulsé (PECS) il est utilisé pour élaborer des alliages à mémoire de forme poreux [35]. Les AMF de NiTi, Ni – Mn – Ga, Ni – Co – Mn – Si, Cu – Al – Ni et Cu – Al – Mn élaborés par la technique SPS ont été étudiés par différents auteurs [35, 54,55].

### - Le broyage à haute énergie

Le broyage mécanique à haute énergie, également appelé mécanosynthèse, est également un procédé de métallurgie des poudres. Celui-ci, développé dans les années 60, a un potentiel d'application assez vaste. Il permet d'obtenir des structures uniques, avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est la raison pour laquelle, 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, phases cristallines et quasi-cristallines, intermétalliques, alliages amorphes. Ce procédé sera présenté plus en détail au prochain chapitre car sur lui repose l'essentiel de ce travail.

## II.8 Effets des nanostructures sur les propriétés de l'alliages TiNiCu

A l'instar de tous les nanomatériaux, le TiNiCu nanostructuré aura des propriétés améliorées par rapport à son homologue à gros grain. Beaucoup de travaux ont été effectués sur les AMF nanostructurés et l'effet de taille nanométrique sur les différentes propriétés de ces alliages. Les alliages nanostructurés à base de TiNi présentent en général une meilleure performance mécanique, une bonne transformation martensitique thermoélastique et phénomènes associés, y compris les effets de mémoire de forme et la superélasticité.



L'alliage TiNiCu est l'un des alliages les plus prometteurs actuellement en raison de ses bonnes performances d'actuateur surtout dans le domaine biomédical. L'ajout de cuivre en petites proportions, comme cela été vu précédemment, améliore les propriétés de mémoire de forme, la stabilité des points de transformation, la durée de vie en fatigue, etc. Il en découle une focalisation sur cet alliage dont la structure nanocristalline a été préparée par divers procédés

Un alliage NiTi à structure nanocristalline élaboré par torsion à haute pression (HPT) suivi d'un recuit de 60 min a montré qu'une amélioration de 40% de l'effet de mémoire de forme a été obtenue par rapport à des échantillons qui sont uniquement mis en solution et trempés [56] L'effet de la nanostructure sur la résistance à l'usure pour le TiNi nanocristallin a également été montré dans un article récent [57] l'effet de la taille des grains sur la résistance montrent dans ce cas une augmentation de la résistance à l'usure.

Les effets de la granulométrie sur le module de Young et la dureté du NiTi nanocristallin est étudiée par traction isotherme et nanoindentation. Une structure amorphe avec des débris nanocristallins est obtenue par laminage à froid en réduisant l'épaisseur de 50%. Une structure NiTi polycristalline avec une granulométrie moyenne de 10 à 100 nm est obtenue par recuit et trempe à l'eau. Il est montré que lorsque la taille des grains diminue dans la région nano (en dessous de 100 nm), la dureté du NiTi nanocristallin augmente constamment [58].

Un alliage à mémoire de forme Ni-Ti équiatomique a été synthétisé par broyage mécanique d'un mélange de poudres élémentaires sous atmosphère d'argon gazeux. La microdureté Vickers des poudres a été mesurée pour différents temps de broyage. Selon ces résultats, avec la progression du broyage, la quantité de phase amorphe augmente considérablement et après un temps de broyage suffisant (48 h), la mécanocristallisation de la phase amorphe dans les phases cristallines plus stables (à savoir  $\beta_2$  et  $\beta_{19}'$ ) se produit. Il est montré dans ce cas, que la taille des particules et la microdureté étaient significativement affectées par la formation des phases amorphes, et des phases  $\beta_2$  et  $\beta_{19}'$ . La microdureté des échantillons est augmentée en raison de l'introduction d'une densité élevée de défauts dans la structure des poudres et de l'amélioration continue de la quantité de phase amorphe et de la phase  $\beta_2$ -NiTi nanocristalline [59-60].

Dans un autre article assez récent, l'effet du broyage sur la microdureté des composés  $Ti_{50}Ni_{41}Cu_9$  a été montré [61] en utilisant la microindentation. Dans ce cas, la dureté est augmentée avec le temps de broyage et atteint sa valeur maximale pour 48 h de broyage. Cette augmentation est principalement attribuée à l'accumulation d'énergie de contraintes [62]. La

diminution des tailles de cristallites avec l'augmentation de la durée de broyage régit l'augmentation des valeurs de dureté.

Des alliages de TiNiCu nanocristallins produits par laminage à chaud suivi d'un recuit à 400°C pendant 1h montrent une forte augmentation du taux de dislocations avec le taux de laminage. Le processus de laminage à froid-recuit a provoqué le raffinement du grain jusqu'à des tailles nanométriques. La résistance à l'usure des échantillons laminés à froid avec l'augmentation du taux de déformation (de 20 à 70%) a été multipliée par deux. Il est également observé dans ce cas une augmentation de la récupération de forme de 86 à 100%. [63].

### Les références

- [1] J Frenzel, E P George, A Dlouhy, Ch Somsen, M F X Wagner, G. Eggeler: Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta. Mater.*, 58 ,3444-3458, 2010.
- [2] Y Nakata, T Tadaki, K Shimizu: Composition Dependence of the Atom Location of the Third Element in Ti–Ni–X Shape Memory Alloys, *Mater. Trans JIM* 32 ,1120,1991.
- [3] M Ghadimi, M Vanda, M A Sourani : Nanocrystalline Ti–Ni–Cu shape memory alloys: Metallurgical, mechanical and thermal properties, *Mater. Lett.* 139 ,359-363, 2015.
- [4] A Fabregat-Sanjuan, F Ferrando, S De la Flor: NiTiCu shape memory alloy characterization through microhardness tests, *Mater. Eng. Perform.* 23 ,2498-2504,2014.
- [5] Y Y Li, X Y Yao, S S Cao, X Ma, C B Ke, X P Zhang : Rapidly solidified and optimally constraint-aged Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> shape memory alloy aiming at making a purpose-designed bio-actuator ,*Materials & Design* 0264-1275, 2017.
- [6] P Olier, *Alliages à mémoire de forme de base Ti-Ni : Influence du mode de fabrication, de la teneur en oxygène et de l'ajout de Zirconium ou d'hafnium sur les caractéristiques métallurgiques et les propriétés thermomécaniques*"-Thèse Doctorat Université Paris Sud U.F.R. Scientifiques d'Orsay, p 230,1995.

- [7] K Otsuka, X Ren: Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science* 50, 511–678, 2005.
- [8] P Olier, *Alliages à mémoire de forme de base Ti-Ni : Influence du mode de fabrication, de la teneur en oxygène et de l'ajout de Zirconium ou d'hafnium sur les caractéristiques métallurgiques et les propriétés thermomécaniques*-Thèse Doctorat, Université Paris Sud U.F.R. Scientifiques d'Orsay, 230p, 1995.
- [9] F Laves, H J Wallbaum : *Zur Kristallchemie von Titan-Legierungen*, naturwissenschaften, Vol. 27, p. 674-675, 1939.
- [10] P Dewerz, J Taylor: The structure of intermediate phases in alloys of titanium with iron, cobalt, and nickel, *Trans AIME*, Vol. 188, p. 1173-1176, 1950.
- [11] D M Pool, Hume-Rothery, *Inst. Met*, Vol. 83, p. 473, 1954.
- [12] G R Purdy, J G Parr: A STUDY OF THE TITANIUM-NICKEL SYSTEM BETWEEN Ti<sub>2</sub>Ni AND TiNi, *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 221, p. 636, 1960.
- [13] R J Wasilewski, S R Butler, J E Hanlon, D Worden, *Metall Trans*, Vol. 2, p. 229-238, 1971.
- [14] Miyazaki S, Otsuka K: Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys, *Metall Trans*, vol 17, p.53-63, 1986.
- [15] Otsuka K, Sawamura T, Shimizu K, Wayman CM: Characteristics of the martensitic transformation in TiNi and the memory effect, *Metall Trans*, vol 2, p.2583-2588, 1971.
- [16] GD Sandrock, RF Hehemann : The observation of surface relief during the martensitic transformation in TiNi Die beobachtung eines oberflächenreliefs bei der martensitischen umwandlung von TiNi Observation d'un relief de surface pendant la transformation martensitique dans le système TiNi *Metallography*, vol 4, p.451-456, 1971.
- [17] S Miyazaki, K Otsuka : Mechanical behaviour associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47</sub>Fe<sub>3</sub> alloy *Philos Mag A*, vol.50, p.393- 408, 1984.
- [18] T NAM, H Saburi, K Shimizu, *Mater. Tran., JIM*, vol. 31, p. 959, 1990.
- [19] M Nishida, CM Wayman, T Honma : Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metall Trans*, vol. 17, p.1505-1515, 1986.
- [20] S K Wu, H C Lin, T S Chou: A study of electrical resistivity, internal friction and shear modulus on an aged Ti Ni alloy, *Acta metal mater*, Vol. 38, p. 95-102, 1990.

- [21] L Bataillard : Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti, Thèse de Doctorat : l'Université EPFL. Lausanne. Suisse p. 181,1996.
- [22] T Saburi, S Nenno, Y Nishimoto, M Zeniya :Effects of thermomechanical treatment on the shape memory effect and the pseudoelasticity of Ti 50.2Ni and Ti47.5Ni2.5Fe alloys, Iron and Steel Inst, Vol. 72, p. 571-578,1986.
- [23] S Miyazaki, Y Ohmi, K Otsuka, Y Suzuki :Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys ,In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, p.255-260,1982.
- [24] R Amireche : Etude de l'effet mémoire All-Round dans un alliage à mémoire de forme NiTi riche en Ni Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie,2012.
- [25] R F Hehemann, G D Sandrock: Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi, Scripta Met, vol. 5, p. 801-806,1971.
- [26 ] G. M. Michal, R. Sinclair :the structure of TiNi martensite , Acta cryst B, Vol. B37,p. 1803-1807,1981.
- [27] W Buhner, R Gotthardt, A Kulik, O Mercier, F Staub :Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite, Phys F : Met.Phys, Vol.13, p. 77-81,1983.
- [28] K. Otsuka, C.M. Wayman: Shape memory materials, Cambridge University Press, UK, p.172-173,1998.
- [29]D P Dautovich, G R Purdy:Phase Transformations in TiNi,CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY, Vol. 4, p.129-143 , 1965.
- [30] J.Van. Humbeeck :La transformation martensitique,*Technologie des alliages à mémoire de forme. Paris: Hermès*, p. 63-87,1994.
- [31] M Nichida, T Honma : *Phase transformation in Ti50-Ni50-X-FeX alloys*, In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, p.225-230,1982.
- [32] V Petrenko , C R Sullivan: Compact helical heat exchanger with stretch to maintain airflow,United States Patent, vol, *U.S. 8,418,484*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office,2013.

- [33] V Koledov, V Shavrov, S Petrenko, S von Gratowski, A Irzhak, A Shelyakov , International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), Taipei, 27-31 October 2014.
- [34] M H Elahinia, M Hashemi, M Tabesh, S B Bhaduri: Manufacturing and processing of NiTi implants: a review , *Prog. Mater. Sci*, vol.57(5), p.911–946, 2012.
- [35] A P Markopoulos, I S Pressas, D E Manolakos, Manufacturing processes of shape memory alloys, in *Materials Forming and Machining: Research and Development* , p. 155-180,2015.
- [36] I Karaman, A V Kulkarni, Z P Luo : Transformation behaviour and unusual twinning in a NiTi shape memory alloy ausformed using equal channel angular extrusion, *Phil. Mag*, vol. 85, p.1729–1745, 2005.
- [37] M H Wu: Fabrication of nitinol materials and components, in *Materials Science Forum*, vol. 394, p. 285–292,2002.
- [38] V Demers, V Brailovski, S D Prokoshkin, K E Inaekyan :Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti–Ni shape memory alloys, *Mater. Process. Technol*, vol. 209, p. 3096–3105 ,2009.
- [39] K Gall, J Tyber, G Wilkesanders, S W Robertson, R O Ritchie, H J Maier: Effect of microstructure on the fatigue of hot-rolled and cold-drawn NiTi shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 486, p.389–403, 2008.
- [40] D Y CONG, Y D WANG, R LIN PENG, P ZETTERSTROM, X ZHAO, P K LIAW, L ZUO: Crystal structures and textures in the hot-forged Ni-Mn-Ga shape memory alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, p.1397–1403, 2006.
- [41] J T Yeom, J H Kim, J K Hong, S W Kim, C H Park, T H Nam, K Y Lee : Hot forging design of as-cast NiTi shape memory alloy ,*Mater. Res. Bull*, Vol.58, p. 234–238 ,2014.
- [42] S Y Jiang, Y Q Zhang, Y N Zhao, Dynamic recovery and dynamic recrystallization of NiTi shape memory alloy under hot compression deformation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, p.140–147 ,2013.

- [43] H Meier, C Haberland, J Frenzel : Structural and functional properties of NiTi shape memory alloys produced by selective laser melting, in Innovative Developments in Design and Manufacturing, Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, p. 291–296,2011.
- [44] P Gargarella, C S Kiminami, E M Mazzer, R D Cava, L A Basilio, C Bolfarini, W J Botta, J Eckert, T Gustmann, S Pauly, Phase formation, thermal stability and mechanical properties of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy prepared by selective laser melting. Mater. Res, vol.18, 35–38 ,2015.
- [45] N Zhang, P B Khosrovabadi, J H Lindenhovius, B H Kolster : TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering , Mater. Sci. Eng, A ,vol.150,p. 263–270 ,1992.
- [46] S M Green, D M Grant, N R Kelly : Powder metallurgical processing of Ni–Ti shape memory alloy, Powder Metall , vol. 40,p. 43–47 ,1997.
- [47] S Wu, C Y Chung, X Liu, P K Chu, J P Y Ho, C L Chu, Y L Chan, K W K Yeung, W W Lu, K M C Cheung, K D K Luk : Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing, Acta Mater,vol. 55, p.3437–3451 ,2007.
- [48] E Schüller, O A Hamed, M Bram, D Sebold, H P Buchkremer, D Stöver: Hot isostatic pressing (HIP) of elemental powder mixtures and prealloyed powder for NiTi shape memory parts, Adv. Eng. Mater, vol. 5, p.918–924 ,2003.
- [49] S L Wu, X M Liu, P K Chu, C Y Chung, C L Chu, K W K Yeung: Phase transformation behavior of porous NiTi alloys fabricated by capsule-free hot isostatic pressing, Alloy. Compd, vol.449, p.139–143 ,2008.
- [50] B Y Li, L J Rong, V E Gjunter, Y Y Li: Porous Ni-Ti shape memory alloys produced by two different methods, Z. Metall, vol.91, p.291–295 ,2000.
- [51] A Biswas: Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure, Acta Mater, Vol.53,p. 1415–1425, 2005.
- [52] M Köhl, T Habijan, M Bram, H P Buchkremer, D Stöver, M Köller: Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants

by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique, *Adv. Eng. Mater*, vol.11, p.959–968, 2009.

[53] L Krone, J Mentz, M Bram, H P Buchkremer, D Stöver, M Wagner, G Eggeler, D Christ, S Reese, D Bogdanski, M Köller: The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: a case study with a staple showing shape memory behavior, *Adv. Eng. Mater*, vol. 7, p.613–619, 2005.

[54] D C Dunand, P Müllner: Size effects on magnetic actuation in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys, *Adv. Mater* vol .23, p.216–232 ,2011.

[55] K Ito, W Ito, RY Umetsu, S Tajima, H Kawaura, R Kainuma, K Ishida: Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering, *Scripta Mater*, vol. 61, p. 504–507, 2009.

[56] H Shahmir, M Nili-Ahmadabadi, Y Huang, J M Jung, H S Kim, T G Langdon: Shape memory effect in nanocrystalline NiTi alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A*, vol.626 ,p.203-206,2015

[57] P Liu, Q Kan, H Yin :effect on grain size on wear résistance of nanocrystalline NiTi SMA, *Materials letters*, vol. 241 ,p.43-46,2019.

[58] M Xia, P Liu, Q Sun: Grain Size Effects on Young's Modulus and Hardness of Nanocrystalline NiTi Shape Memory Alloy, *Advanced Structured Materials*,vol.73,p.203-210,2017.

[59] D E Burkes, G Gottoli, H C Yi, J J Moore: Combustion synthesis and mechanical properties of dense NiTi–TiC intermetallic–ceramic composites, *Metall. Mater. Trans. A*,vol. 37A,p. 235–242,2006.

[60] K Y Chiu, F T Cheng, H C Man : Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion, *Mater. Sci. Eng*, vol.A 402,p. 126–134,2005.

[61] F.Alijani , R Amini , M Ghaffari , M Alizadeh a, A K Okyay: Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying , *Materials and Design*,vol. 55,p. 373–380,2014.

[62] C Suryanarayana,T Klassen , E Ivanov :Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying, *J Mater Sci* ,vol.46: p.6301–15,2011.

[63] Q Sun , R Matsui , K Takeda , E A Pieczyska : Advances in Shape Memory Materials, *Advanced Structured Materials*, vol.73, p.1-241, 2017.





### *Chapitre III : Méthodes d'élaboration & de caractérisation*

Ce chapitre est consacré à la description des conditions d'élaboration des échantillons nanostructurés de l'alliage  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$ , ainsi que des différentes méthodes de caractérisation qui aboutissent à une meilleure compréhension du comportement microstructural et magnétique du matériau étudié.

Nous avons tenu à présenter dans cette partie le broyage mécanique à haute énergie qui est une méthode d'élaboration bien connue des poudres nanostructurées. Les paramètres qui influent sur la qualité des poudres sont présentés dans ce chapitre ce qui nous a permis de choisir un protocole de broyage tout en se référant aux protocoles trouvés dans la littérature. Parmi les caractérisations utilisées, les RX font partie incontournable de cette caractérisation. A ce titre, nous avons utilisé le programme MAUD, qui s'appuie sur la méthode de RIETVELD, pour l'affinement des diffractogrammes dont nous présentons dans ce chapitre quelques notions de base.

#### **III.1.- Synthèse des nanomatériaux par broyage mécanique à haute énergie**

##### **III.1.1.- Introduction**

Les techniques d'obtention des matériaux nanocristallins peuvent être classifiées selon la phase de départ dans le processus [1, 2,3]. 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 [4].
- A l'état liquide : Electrodeposition, solidification rapide, processus sol-gel. [5]
- A l'état Solide : Broyage mécanique, synthèse mécano-chimique, Spark érosion. [6]

Pour produire des nanoparticules en grande quantité, pour le moment seulement la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables [7]

En ce qui concerne les alliages NiTiCu nanostructurés ils ont pu être obtenus par Frittage flash (SPS) [8], par Procédé SHS (combustion auto-entretenue) [9], par Extrusion activée mécaniquement [10], par torsion à haute pression [11], par la méthode d'électro-explosion (EEW) [12], par Ion beam milling [13]. Ces méthodes ont déjà été présentées au chapitre précédent. Si quelques travaux ont été réalisés sur le binaire TiNi obtenu par broyage

mécanique à haute énergie [14], peu de travaux actuellement l'ont été sur l'alliage NiTiCu. Nous allons dans ce qui suit présenter la méthode d'élaboration de nos poudres en l'occurrence le broyage mécanique à haute énergie qui est la base de ce travail de recherche.

### III.1.2.- Le broyage mécanique à haute énergie (mécano synthèse)

Depuis quelques décades, le broyage haute énergie a été développé, pour devenir une technique standard dans la métallurgie des poudres, utilisé principalement pour la préparation de nouveaux matériaux [15] et pour réduire la taille des particules. Cette technique, née aux Etats Unis dans les années 1970[16] s'est considérablement développée depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide et en raison de l'intérêt pour les nanomatériaux et plus généralement pour les matériaux métastables.

Le broyage à haute énergie est très efficace pour la fabrication des alliages nanocristallins. Il est très adapté pour synthétiser des états de non équilibre ou métastables de nanocristaux, de phases amorphes et de solutions solides sursaturées. Pendant le broyage mécanique les particules de poudre sont soumises à une forte déformation plastique et une haute densité de défauts ce qui favorise la formation d'alliages à l'échelle atomique loin des niveaux d'équilibre [17].

#### III.1.2.1.-Différents types de broyage à haute énergie

Le broyage à haute énergie est le terme général pour définir un procédé de production d'alliages sous forme de poudres par chocs mécaniques. Il existe différents modes de broyage :

- 1) **Mechanical milling (MM) ou grinding** : il s'agit du broyage de poudres de composés stœchiométriques uniformes tels que les métaux purs [18], les intermétalliques ou les poudres pré-alliées [19].
- 2) **Broyage réactif** : il s'agit du broyage de poudres de métaux en présence de solides, liquides et gaz réactifs permettant une réaction chimique. Ce broyage est appliqué pour synthétiser des oxydes, des nitrures et des carbures [20,21].
- 3) **Mécanochimie** : il s'agit du broyage de métaux induisant des réactions chimiques telle que la réduction d'oxydes et de chlorures pour produire des métaux, des alliages et des composants purs [22].
- 4) **Broyage cryogénique (*wetgrinding*)** : c'est un broyage à haute énergie réalisé à très basse température ( $T = 77$  et  $4.2$  K). Il est utilisé généralement pour le broyage de matériaux à basse température de fusion [23,24].

- 5) **Mechanically Activated Annealing (MAA)** : il s'agit d'une technique qui associe un broyage à haute énergie de courte durée et un recuit à basse température [25].
- 6) **Double Mechanical Alloying (DMA)** : il s'agit d'une technique qui implique deux stades de broyage intercalés d'un recuit à très haute température [26].

### **III.1.2.2.-Types de broyeurs**

Pour la production des poudres alliées, différents types d'équipements de broyage à haute énergie sont utilisés. Ils se distinguent par leur capacité, l'efficacité de broyage et leur disposition supplémentaire pour le refroidissement et le chauffage. On peut citer :

- 1) **Le broyeur industriel type horizontal** capable de traiter une grande quantité de poudre allant jusqu'à une tonne avec un ajout de  $10^6$  billes de masse 10 T.
- 2) **Le broyeur vertical de type attriteur**. Permet d'obtenir une quantité faible de poudre (de 0.5 à 100 kg).
- 3) **Le broyeur planétaire** Fritsch Pulvérisette P0, P5 et P7 dont la capacité est de 10 à  $250\text{cm}^3$ .
- 4) **Le broyeur vibratoire** de capacité plus faible ( $10\text{ cm}^3$ ) qui est plus énergétique que le planétaire ; le plus utilisé est le Spex 8000

### **III.1.2.3.- Paramètres influant sur la formation des nanomatériaux**

Le broyage à haute énergie est un procédé complexe et l'optimisation d'un certain nombre de variables est nécessaire pour produire la phase et la microstructure souhaitées. Les paramètres importants qui ont un impact sur le produit final sont présentés ci-après.

#### **III.1.2.3.1.-Nature des poudres**

Le broyage à haute énergie peut être effectué sur trois types de métaux et alliages à savoir (i) les matériaux ductile- ductile, (ii) les matériaux ductile- fragile et (iii) les matériaux fragile- fragile [27].

##### **a. Mélange ductile-ductile**

C'est la combinaison parfaite pour le broyage à haute énergie. Au début du broyage, les matières ductiles sont aplaties par un procédé de micro- forgeage. Les plaquettes de particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Plus le temps de broyage augmente, les distances de diffusion « espace inter-lamellaire » diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyage plus longs, un réel alliage se forme à l'échelle atomique entraînant la formation de solutions solides.

##### **b. Mélange ductile-fragile**

Au début du broyage, les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille-

poudre- bille alors que les particules fragiles sont fragmentées. Celles-ci se coinceront dans les particules ductiles. Pour des temps de broyage longs, une structure lamellaire est formée de particules ductiles dans lesquelles les fragments fragiles sont uniformément dispersés s'ils ne sont pas solubles. Par contre, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est obtenue. Par conséquent, la formation de l'alliage dans le cas de mélanges ductile- fragile demande non seulement une fragmentation des particules fragiles pour faciliter la diffusion à courte distance mais également une solubilité raisonnable du composé fragile dans la matrice ductile.

### c. Mélange fragile-fragile

Les particules fragiles se décomposent et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Lorsque la granulométrie des particules atteint une valeur critique (très faible), les particules ont un comportement ductile. Ainsi, les particules les plus fragiles sont fragmentées et noyées dans les particules les moins fragiles.

#### III.1.2.3.2.-Intensité de broyage

Un broyage intensif provoque souvent la cristallisation de phases métastables amorphes ou quasi-cristallines en raison de l'augmentation de la température au-dessus de la température de transformation de ces phases métastables. De même, il est possible de passer d'un état stable sur le plan énergétique à un état métastable par broyage à des intensités relativement faibles, telles que les transformations : cristallin  $\rightarrow$  quasi-cristallin, cristallin  $\rightarrow$  amorphe et quasi-cristallin  $\rightarrow$  amorphe. Les différentes transitions d'une phase à une autre peuvent être réalisées par broyages complémentaires à grande ou faible intensité [28]. Certains auteurs ont étudié la formation de l'alliage Al-Cu-Mn en se basant sur le broyeur planétaire et en faisant varier l'intensité du broyage. Différentes transitions de phases entre phase amorphe, quasi- cristalline et cristalline se sont produites en fonction de l'intensité de broyage [28].

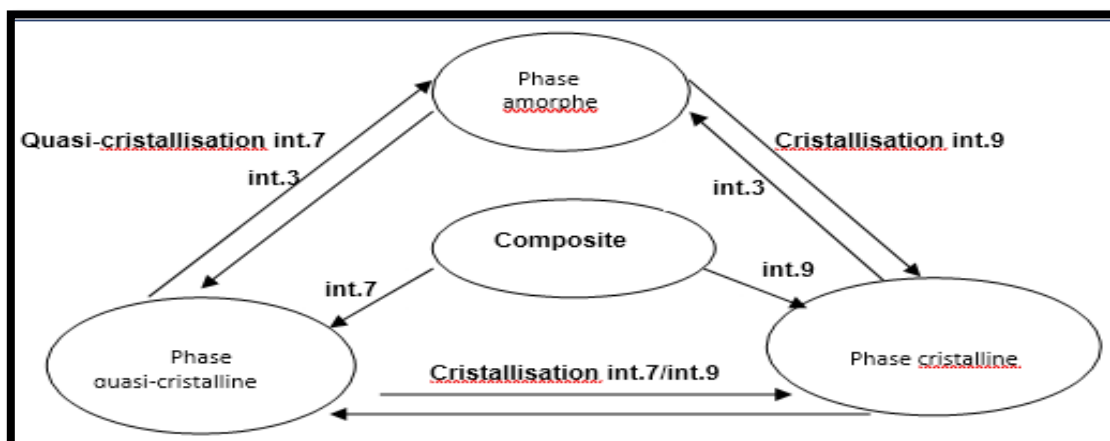


Figure III.1 : Illustration schématique des transitions possibles entre les différentes phases en fonction de l'intensité de broyage [28].

### **III.1.2.3.3.-Température de broyage**

La température de broyage est très importante car les constituants de la poudre broyée en dépendent. Augmenter la température peut être avantageux, dans certains cas, car elle favorise le phénomène de diffusion et par conséquent, provoque l'homogénéisation et la formation d'alliages. Mais dans certains cas, l'augmentation excessive de la température peut accélérer le processus de transformation et la décomposition de solutions solides sursaturées ou de phases métastables qui se forment durant le broyage ou encore la cristallisation de la phase amorphe.

### **III.1.2.3.4.-Temps de broyage**

C'est le paramètre du broyage le plus important. Il doit être choisi de manière à ce qu'un état stationnaire soit atteint entre les processus de fracture et de soudage. Le temps de broyage est en fonction du type de broyeur, de l'intensité de broyage, du rapport masse des billes/masse des poudres et de la température de broyage.

### **III.1.2.3.5.-Rapport masse des billes/masse des poudres**

Ce rapport a un effet important sur le temps nécessaire pour réaliser une phase particulière. Un rapport élevé implique un grand nombre de collisions par unité de temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et donc une cinétique de formation des alliages rapide.

### **III.1.2.3.6.-Atmosphère de broyage**

Le principal effet de l'atmosphère de broyage est d'éviter la contamination de la poudre. Par conséquent, les jarres sont généralement scellées sous gaz inerte comme l'argon et l'hélium. Différentes atmosphères ont été employées pendant le broyage à des fins spécifiques (broyage réactif). L'azote et l'ammoniac sont utilisés pour la production des nitrures et l'hydrogène pour produire des hydrures. Le type d'atmosphère influe sur la nature du produit final. Ainsi, le broyage d'un mélange Cr-Fe à l'air entraîne à la formation d'une phase amorphe alors que sous une atmosphère d'argon aucune phase amorphe n'est pas obtenue [29].

### **III.1.2.3.7.-Contamination de la poudre**

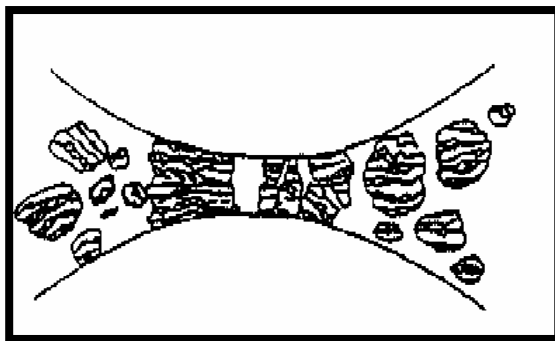
La contamination est en fonction du temps, de l'intensité, de l'atmosphère de broyage et de la différence de la dureté de la poudre et des outils de broyage. Les processus de broyage produisent un grand nombre de nouvelles surfaces rugueuses et très réactives. Les surfaces réagissent très rapidement avec l'atmosphère qui les entoure. En raison de la succession de fractures et d'agglomération, les produits de la réaction avec les surfaces actives sont intégrés dans le volume du matériau. De plus, les chocs entre les

billes et les jarres entraînent la fatigue et l'usure des accessoires de broyage et entraînent l'incorporation de ces impuretés dans les particules de poudre. La contamination augmente avec le temps de broyage. Pour minimiser cette contamination, les jarres et les billes doivent être de même matériau que celui de la poudre broyée.

### **III.2.4. Mécanismes de formation des nanomatériaux par mécano synthèse**

#### **III.2.4.1. Evolution macrostructurale de la poudre**

L'évolution se caractérise par un mélange à l'échelle nanométrique des grains avec des propriétés qui présentent à la fois des fluctuations inter et intra-particulaires. Lors du broyage à haute énergie, les particules de poudres, piégées entre les billes ou entre les billes et la jarre, sont aplaties, soudées, fracturées puis ressoudées (*Fig. II.2*). La force d'impact déforme plastiquement les particules de poudres en provoquant leur durcissement puis leur fracture. La nouvelle surface créée privilégie le soudage des particules et donc l'augmentation de leur taille. Comme les particules sont encore molles (poudres ductiles - ductiles et ductiles - fragiles), pendant les premiers stades de broyage, elles ont tendance à se souder et former de grosses particules. En appliquant des déformations continues, les particules subissent un durcissement et des fractures par un mécanisme de fatigue et/ou par fragmentation des plaques fragiles. Ce mécanisme continue à diminuer la taille des particules en l'absence de forces d'agglomération. A ce stade, le processus de fracture est prépondérant par rapport au processus de soudage. Au bout d'un certain temps, un équilibre est atteint entre les deux processus de soudage et de fracture. Les particules atteignent donc un durcissement de saturation à cause de l'accumulation de l'énergie de déformation. Chaque particule comprend alors les composants de départ dont la proportion est proche de celle du mélange initial et la distribution de la taille des particules est faible.



*Figure III.2 : Processus de fracture et de soudage.*

### III.2.4.2. Evolution microstructurale de la poudre

Elle est marquée par un mélange à l'échelle atomique avec des variations intra-particulaires. La composition chimique moyenne est homogène à l'échelle de la particule. Le fort durcissement à froid imposé à la poudre lors du broyage diminue sa stabilité thermodynamique en augmentant la densité de défauts telles que les dislocations et les interfaces. Pour un broyage continu, les particules de poudres sont constituées de cristallites séparées par des joints de grains à haute énergie dans lesquels l'arrangement atomique perd l'ordre à courte et à longue distance. L'enthalpie stockée est très grande et peut atteindre des valeurs de l'ordre de 0.4 fois l'enthalpie de fusion [30]. Les processus élémentaires qui conduisent à l'affinement des cristallites ont été décrits selon [31] par trois stades :

- **Stade 1** : introduction de déformations au niveau des bandes de cisaillement qui sont constituées d'un train de dislocations. Cela s'accompagne d'un haut degré de contraintes à l'échelle atomique qui peut atteindre une valeur de 1 % pour les métaux et 3 % pour les intermétalliques.
- **Stade 2** : annihilation et recombinaison des dislocations et par conséquent la formation d'angles de joints de grains qui séparent les grains individuels. Les sous-grains ainsi formés ont une taille nanométrique.
- **Stade 3** : alignement aléatoire des grains par rapport aux grains voisins. La diminution de la taille des cristallites allant jusqu'à quelques nanomètres est limitée par les contraintes appliquées durant le broyage à haute énergie conformément à la relation de Hall- Petch [32].

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2} \quad \text{Où : } d \text{ est la taille moyenne des grains}$$

$\sigma$  est la contrainte nécessaire pour déformer le matériau polycristallin et  $k$  et  $\sigma_0$  sont des constantes

### III.1.5. Broyeur utilisé

Le broyage mécanique est une méthode très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Les poudres élémentaires pures ont été broyées en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch pulvérisette P7 (voir figure III.3). Le produit de broyage est 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, des phases intermédiaires cristallisées et métastables et des phases amorphes, suite à une succession d'évènements durant lesquels les particules de

poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Ce broyeur est composé d'un plateau et de deux jarres qui tournent dans des sens opposés tel que 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.



*Figure III.3 : Broyeur planétaire Fritsch Pulverisette7.*

### **III.1.6. Conditions d'élaboration**

un mélange de poudre de composition nominale  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$ , a été obtenu à partir des poudres élémentaires de haute pureté Ti ( $\sim 150 \mu m$ , 99,97%), Ni ( $\sim 45 \mu m$ , 99,99%) et Cu ( $>99.6\%$ ,  $<75 \mu m$ ) (Aldrich) le mélange de poudres a été mis dans deux jarres sous atmosphère d'argon (Ar) afin d'éviter l'oxydation 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. Le rapport massique billes/poudre était de 21 : 1, La vitesse de rotation du disque était  $\Omega = 400 \text{ tr / min}$ . Pour éviter une augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage a été réalisé avec des temps interrompus toutes les 30 minutes avec des périodes de repos égales. Les poudres ont été broyées jusqu'à 48 h de broyage. Des prélèvements réguliers sont faits pendant le broyage afin de caractériser les poudres en fonction du temps de broyage.

## **III. 2. Techniques de caractérisation des poudres utilisées**

Dans cette étude, plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des nanoparticules de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$ . La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour l'étude des changements de la morphologie des particules. La microscopie électronique à

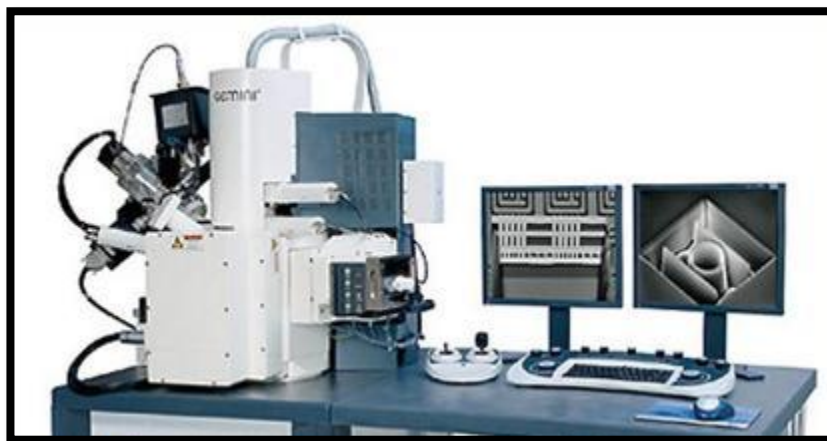


transmission (MET) et la diffraction des RX ont été utilisées pour l'analyse structurale et microstructurale. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour suivre les évolutions des propriétés magnétiques au cours des différents temps de broyage. Ces techniques et leurs appareillages sont présentés brièvement dans ce qui suit.

### **III.2.1. Microscope électronique à balayage**

Le principe physique repose sur les ondes de probabilité de présence des électrons telle que l'énergie des électrons est de l'ordre de 200 Kev. Le Microscope Electronique à Balayage, MEB, est un outil d'observation morphologique qui consiste à transmettre un faisceau accéléré (1 à 20 kV) d'électrons sur l'échantillon à étudier. 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. Cela 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

L'évolution de la morphologie des particules ont été déterminés par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope Zeiss DSM 960A (figure III.4) fonctionnant à une tension de 20 kV. L'observation des poudres nous a permis d'avoir toutes les informations sur la distribution et la morphologie du mélange.



*Figure III.4 : Le Microscope Electronique à Balayage, MEB.*

### **III.2.2. Microscopie électronique à transmission**

Les observations de microscopie en transmission ont été faites à l'aide d'un microscope JEOL 2010 à très haute résolution sous une tension d'accélération de 200kV

(figure III.5). Les poudres à étudier sont mises dans un solvant et dispersées à l'aide d'ultrasons ensuite, elles sont récupérées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.



*Figure III.5 : Le Microscope Electronique à transmission, MET.*

### **III.2.3. Diffraction des rayons X :**

#### **III.2.3.1. Diffractomètre utilisé**

La diffraction de rayons X est utilisée pour mieux comprendre les mécanismes de formation du mélange, pour la détermination des propriétés structurales et microstructurales, ainsi que l'identification des phases à partir de l'analyse du profil des raies de diffraction.

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X Pert (figure III.6) de géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) en utilisant le rayonnement  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  qui sont caractérisés par une longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$ . Pour avoir un bon comptage durant l'enregistrement des spectres DRX, nous avons choisi un pas angulaire :  $2\theta = 0.01^\circ$  pour chaque incrément angulaire. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [33] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld où l'analyse microstructurale est basée sur l'analyse de Fourier.

Cette technique a permis, entre autres, de déterminer les paramètres cristallins de nos matériaux sous forme de poudres et de mettre en évidence les imperfections microstructurales.



Figure III.6 : diffractomètre de type Philips X, Pert.

### III.2.3.2. Affinement des diffractogrammes X (Méthode de Rietveld) :

En utilisant le diffractomètre Philips X, Pert équipé d'une source de rayonnement  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = \lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ), les diffractogrammes obtenus des poudres broyées ont été affinés en utilisant le programme MAUD (version 2.55) basé sur la méthode de Rietveld [34].

En utilisant ce programme 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  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ .

La méthode de Rietveld est une méthode qui consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. Le but principal de cette méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs expérimentales et calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires, une fois que le groupe d'espace et la position des atomes dans la maille élémentaire sont connus. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention un meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble  $y_i - y_{ci}$

Les quantités les plus fréquemment utilisées sont les facteurs de reliabilité, R, de profil,  $R_p$ , et de profil pondéré,  $R_{wp}$ , définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - Y_{ci})}{Y_i}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum (Y_i - y_a)^2}{\sum w_i Y_i^2} \right]^{1/2}$$

Où :  $y_i$  et  $y_{ci}$  sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape  $i$  et  $w_i = 1/y_i$  est le poids associé à l'intensité  $y_i$ .

Le programme d'affinement minimise la fonction  $M$  ou résidu donnée par :

$$M = \sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

Pour assurer un accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé. La qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur  $\chi$  donnée par :

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{N-P}{\sum W_i Y_i^2} \right]^{1/2}$$

Dans cette relation  $N$  représente le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et  $p$  le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement,  $\chi^2$  ou "goodness of fit" doit tendre vers l'unité.

Dans une étude de diffraction de rayons X par les poudres, les données brutes obtenues sont une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction, pour tirer les informations recherchées, notamment, le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant des variables comme : (a) les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution et (b) les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

### **III.2.3.2.1. Fonction de profil des pics de diffraction**

La fonction de profil des pics de diffraction,  $h(2\theta)$ , représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg  $2\theta$ . Elle est décrite par un ensemble de

paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta')g(2\theta - 2\theta')d(2\theta')$$

La fonction  $g(2\theta)$  représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et  $f(2\theta)$  est liée à l'état microstructural de l'échantillon.

### 1) Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$

La détermination de la fonction de résolution instrumentale  $g(2\theta)$ , nécessite l'utilisation d'un échantillon standard chimiquement et structuralement bien caractérisé, aisément disponible en quantités suffisantes et dépourvu de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction (par exemple : le silicium, Si).

### 2) Fonction de profil $f(2\theta)$

Les particules de poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution de l'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible de modifier la fonction de profil de l'échantillon.

La méthode la plus utilisée pour la détermination de cette fonction est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. Elle consiste à développer les fonctions  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)}$$

Où  $F$ ,  $G$  et  $H$  sont les transformées de Fourier des fonctions  $f$ ,  $g$  et  $h$ , respectivement. La fonction  $f(2\theta)$  est obtenue, ainsi, par la transformée de Fourier inverse de  $F$ .

Afin de modéliser les profils instrumental et expérimental, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul qui est difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire qui

est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt qui ont été proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta, H_G)$$

Où, L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives  $H_G$  et  $H_L$ .

Le paramètre  $\eta = \frac{H}{B}$  qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites :

$\eta = 0$  ou limite gaussienne et  $\eta = 1$  ou limite lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale  $\beta$  par la relation :

$$\beta = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G$$

avec  $\beta_L$  et  $\beta_G$  les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont H et  $\eta$ . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs  $H_G$  et  $H_L$  qui sont directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des cristallites,  $\langle L \rangle$ , et le taux des microdéformations,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , par les relations :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{et} \quad \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} * \frac{B}{\tan \theta}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

### **III.2.3.2.2. Elargissement des profils de pics de diffraction**

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

où U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur.

Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et de rendre compte des effets d'élargissements isotropes dus à la diminution de

la taille des cristallites et/ou à l'augmentation du taux de déformations cristallines de l'échantillon étudié.

En affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope des pics de diffraction provoqués par l'effet anisotrope de la taille des cristallites et/ou des microdéformations sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend pas seulement de l'angle  $\theta$  mais aussi du vecteur de diffraction  $k$ . De ce fait, l'équation n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et des formes des pics mais la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2=(U^{(g)}+U^{(f)}_{hkl}).\text{tang}^2\theta+V.\text{tang}\theta+W$$

Avec  $U_{hkl}^{(f)}$  qui décrit le modèle de microdéformations de l'échantillon ;  
 $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller.

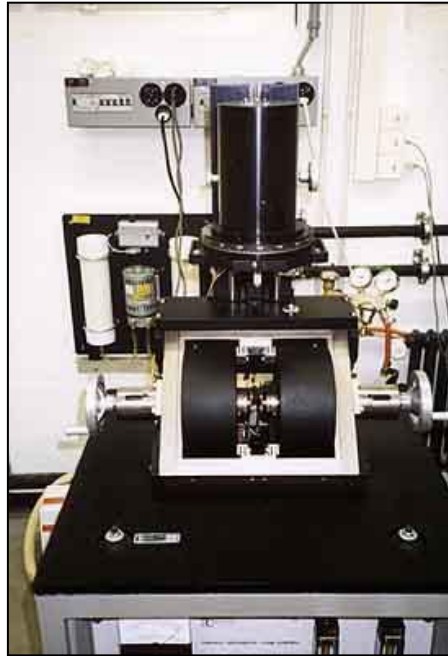
#### **III.2.4. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)**

Nous avons réalisé des mesures magnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » model 3900 (figure III.7) pour compléter l'étude des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie. 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 :  $dT = (0,200 \pm 0,002) \text{ K}$  (en kelvins).

Le principe de fonctionnement de cet appareil réside sur une mesure de flux  $F$  dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Cet appareil fonctionnant automatiquement 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 basé sur un échantillon, de volume  $V$  et de moment magnétique  $M$ , qui est déplacé du centre d'une bobine de mesure au centre d'une seconde bobine. 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.*



**Références**

- [1] C Suryanarayana: Nanocrystalline materials, International Mater Reviews, vol.40 ,p.41-64, 1995.
- [2] S C Tjong, H Chen : Nanocrystalline materials and coatings, Materials Science and Engineering: R: Reports, vol.45, p.1–88,2004.
- [3] H Gleiter: Nanocrystalline Materials, Advanced Structural and Functional Materials, p.1–37,1991.
- [4] A Tallaire : Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma L'Habilitation, Matériaux. Université Paris ,2017.
- [5] M Toubane, R Tala-Ighil , F Bensouici , M Bououdina , W Cai , S Liu , M Souier , A Iratni : Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: Effect of aging time and number of layers, Ceramics International,2017.
- [6] B Avar: Structural, thermal and magnetic characterization of nanocrystalline  $\text{Co}_{65}\text{Ti}_{25}\text{W}_5\text{B}_5$  powders prepared by mechanical alloying, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.432, p.246–253, 2016.
- [7] N Loudjani : Etudes des propriétés physiques d'alliages nanocristallis , Thèse doctorat, departemet de physique-Annaba, 2015.
- [8] V M Candelario , R Moreno, R I Todd, A L ortiz: Liquid-phase assisted flash sintering of SiC from powder mixtures prepared by aqueous colloidal processing ,Journal of the European Ceramic Society , Vol.37, P.485-498 ,2017.
- [9] M I Alymov, I P Borovinskaya : Prospects of producing hard alloys based on submicron and nanoscale W and WC powders prepared by a chemical metallurgy process and with the use of self-propagating high-temperature synthesis , Inorganic Materials, Vo. 53, p 243–252, 2017.
- [10] A Shamsolhodaie, A Zarei-Hanzaki, M Moghaddam : Structural and functional properties of a semi equiatomic NiTi shape memory alloy processed by multi-axial forging , Materials Science & Engineering A ,vol.700,p.1-9, 2017.
- [11] D N Awang Shri1, K Tsuchiya, A Yamamoto: Corrosion behavior of HPT-deformed TiNi alloys in cell culture medium, AIP Conference Proceedings, 1877.

- [12] B Sun, M W Fu , J Lin, Y Q Ning: Effect of low-temperature aging treatment on thermally- and stress-induced phase transformations of nanocrystalline and coarse-grained NiTi wires , *Materials & Design*,vol. 131,p. 49–59,2017.
- [13]P P Paul, H M Paranjape, B Amin-Ahmadi, A P Stebner, D C Dunand, L C Brinson: Effect of machined feature size relative to the microstructural size on the superelastic performance in polycrystalline NiTi shape memory alloys,*Materials Science and Engineering: A*, vol.706,p. 227–235,2017.
- [14] M Farvizi : Challenges of using elemental nickel and titanium powder for the fabrication of monolithic NiTi parts ,*Arch. Metall.Mater.* vol.62, p.1075-1079 ,2017.
- [15] K Lu: Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Mater sci.and Engr.R*, vol.16, p.161-221, 1996.
- [16] J S Benjamin: Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying , *Metallurgical Transactions*,vol.1,p.2943–2951, 1970.
- [17] R Amini , F Alijani , M Ghaffari , M Alizadeh , A K Okyay : Quantitative phase evolution during mechano-synthesis of Ti–Ni–Cu shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, vol .538, p .253-257, 2012.
- [18] L Del Bianco , A Hernando , E Bonetti , E Navarro : Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron, *Phys. Rev. B*,vol. 56,p. 8894 -8901,1997.
- [19] R B Schwartz, C Koch: formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallic, *Appl. Phys. Lett*, vol.49, p. 146-148,1986.
- [20]J C Rawers , R C Doan, G Slavens , D Govier , J Siple : Effects of mechanical alloying of iron alloys in a gaseous nitrogen atmosphere, *Materials Synthesis and Processing*, vol.2, p.75-84,1993.
- [21] A Calka , D Wexler , A Stevenson :X-Ray Analysis of Nanostructural Materials Made by Reactive Ball Milling: The Effect of Wavelength on Signal to Background Ratio , *J. Met. Nanocrys*,vol.8,p. 649–656, 2000.
- [22]P Matteazzi , D Basset ,F Miani , G Le Caër : Mechano-synthesis of nanophase materials , *Nanostructured Materials*,vol. 2 ,p.217-229,1993.
- [23] N Suzuki , M Sanada ,K Iimura ,T Nozawa ,H Utsugi ,T Kato :Hydrogen Formation during Wet Grinding of Alumina and Silicon Carbide, *Chemistry Letters*,vol.23,p. 327–330, 1994.

- [24] A Bellosi , F Montverde ,S Botti ,S Martelli , Development and Characterization of Nanophase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Ceramics , vol.235-238,p.235-260, 1997.
- [25] E Gaffet, L Yousfi : Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball-Milling ,Mat. Sci. Forum,vol. 88–90,p.51-58, ,1992.
- [26] R Brüning, K Samwer , C Kuhrt , L Schultz : The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying, Applied Physics, vol.72, p.2978–2983 ,1992.
- [27] C Suryanarayana: Mechanical alloying and milling , Progress in Materials Science ,vol.46,p.1-184,2001.
- [28]J Eckert , L Schultz, K Urban: Amorphization reaction during mechanical alloying: influence of the milling conditions , Materials Science, vol.26, p.441–446 ,1991.
- [29] Y Ogino , T Yamasaki , S Murayama, R Sakai : Non-equilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys,Non-Crystalline Solids, vol.117-118, p.737–740,1990.
- [30]W L Johnson :Amorphization by Solid State Reaction , Prog. Mater. Sci, vol.30, p. 81-134,1986.
- [31]H J Fecht: Nanophase Materials by Mechanical Attrition: Synthesis and Characterization. Nanophase Materials, p.125–144,1994.
- [32] E Hellstern , H J Fecht., Z Fu, W L Johnson : Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu,Applied Physics, vol.65, p.305–310 ,1989.
- [33] M Bortolotti , L Lutterotti , G Pepponi : Combining XRD and XRF analysis in on Rietveld-like fitting, Powder Diffraction, p.1-6 ,2017.
- [34] L Lutterotti , MAUD CSD Newsletter IUCR , 24 ,2000.

### IV. Partie résultats et discussion

#### IV.1 Introduction

Dans cette section, nous exposerons tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. L'enjeu de ce thème est l'obtention d'un matériau nanostructuré qui, dans notre cas, sont les poudres obtenues par broyage mécanique. Cette étude peut être scindée en trois parties complémentaires :

- 1- L'évolution de la morphologie et la forme des particules en fonction du temps de broyage ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).
- 2- Une étude structurale des poudres broyées relative à l'établissement de diffractogrammes DRX. On déterminera à partir de ces derniers, les évolutions respectives, en fonction du temps de broyage de la taille moyenne des cristallites, des microdéformations apparaissant dans les échantillons, ainsi que du paramètre de maille. L'affinement des profils des pics de diffraction a été réalisé avec le programme MAUD qui est fondé sur la méthode de Rietveld.
- 3- Une étude magnétique destinée à suivre, par VSM (Magnétomètre à échantillon Vibrant), de l'évolution d'un certain nombre de paramètres, comme la rémanence  $M_r$ , l'aimantation à saturation  $M_s$  et le champ coercitif  $H_c$ , à partir de cycles d'hystérésis établis pour tous les échantillons prélevés à des moments de broyage différents.

#### IV.2 Etude morphologique par MEB

L'évolution de la morphologie des particules a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope Zeiss DSM 960A à 20kv décrit au chapitre III.

##### IV.2.1. Morphologie des éléments purs

Les figures IV.1a, 1b et 1c montrent la forme morphologique et la distribution granulométrique des poudres pures de Ti, Ni et Cu avant broyage.

Les particules de Ni, de structure cubique à faces centrées (CFC), se distinguent par des contours irréguliers ayant des formes grossièrement sphériques et arrondies (figure IV 1a).

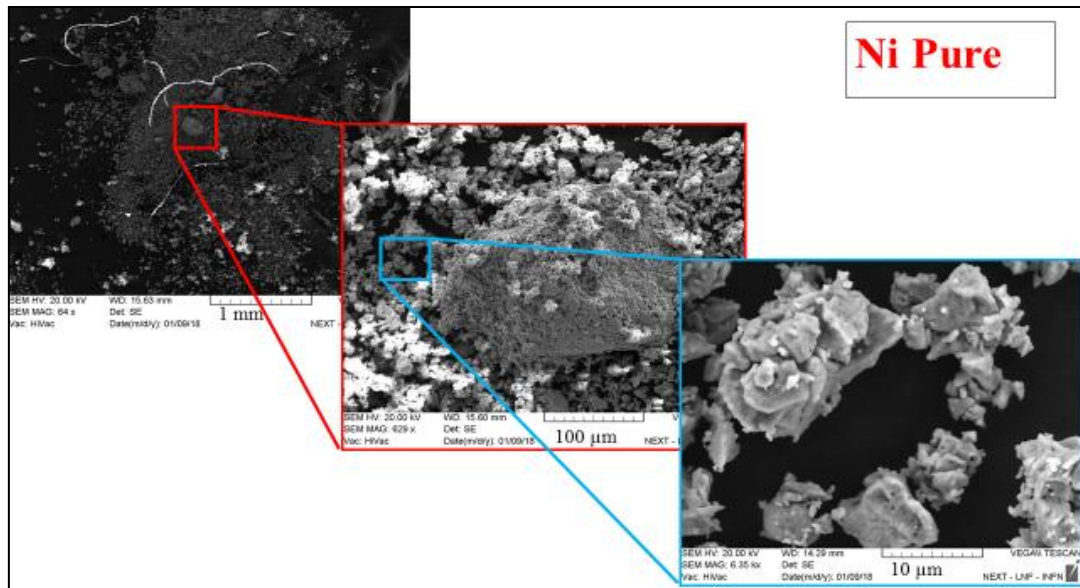


Figure IV.1a : Morphologie initiale des poudres pures de Ni (1mm, 100µm et 10µm).

Quant au Titane, il se caractérise par deux types de particules, dont la plupart ont des contours irréguliers, entremêlés et de forme quelconque, l'un de structure hexagonale compacte (HCP) (figure IV.1b). tandis que le second type de particules, qui sont minoritaires, ont la forme de cubes (cristaux) de structure cubique centrée (C.C), c'est le Titane bêta ( $\beta$ -Ti) qui existe à des températures élevées et ne peut être détecté par l'analyse des rayons X en raison de sa faible quantité. On peut également voir ici que les particules de Ti sont plus grosses que celles de Ni.

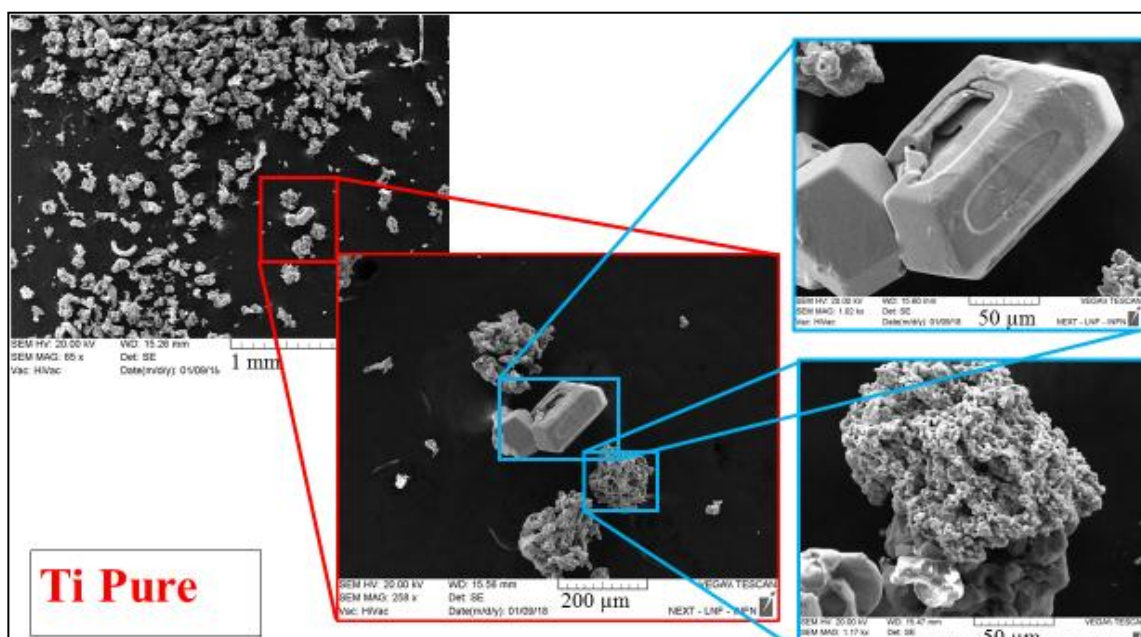
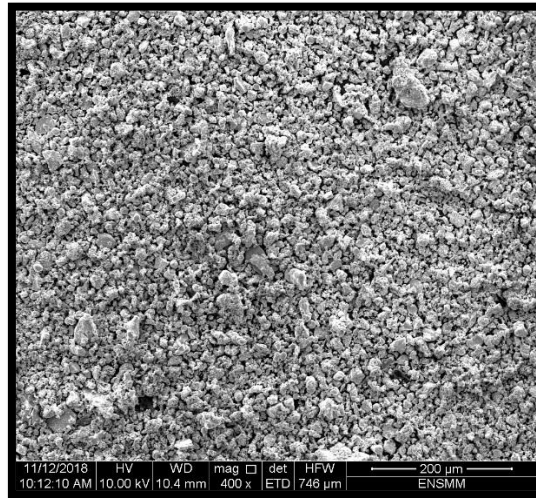


Figure IV.1b : Morphologie initiale des poudres pures de Ti (1mm, 200µm et 50µm).

La figure IV.1c représente la morphologie initiale des poudres pures de Cu représentée sur une échelle de 200 $\mu$ m. La poudre initiale est caractérisée par une bonne homogénéité relative avec des contours relativement réguliers.



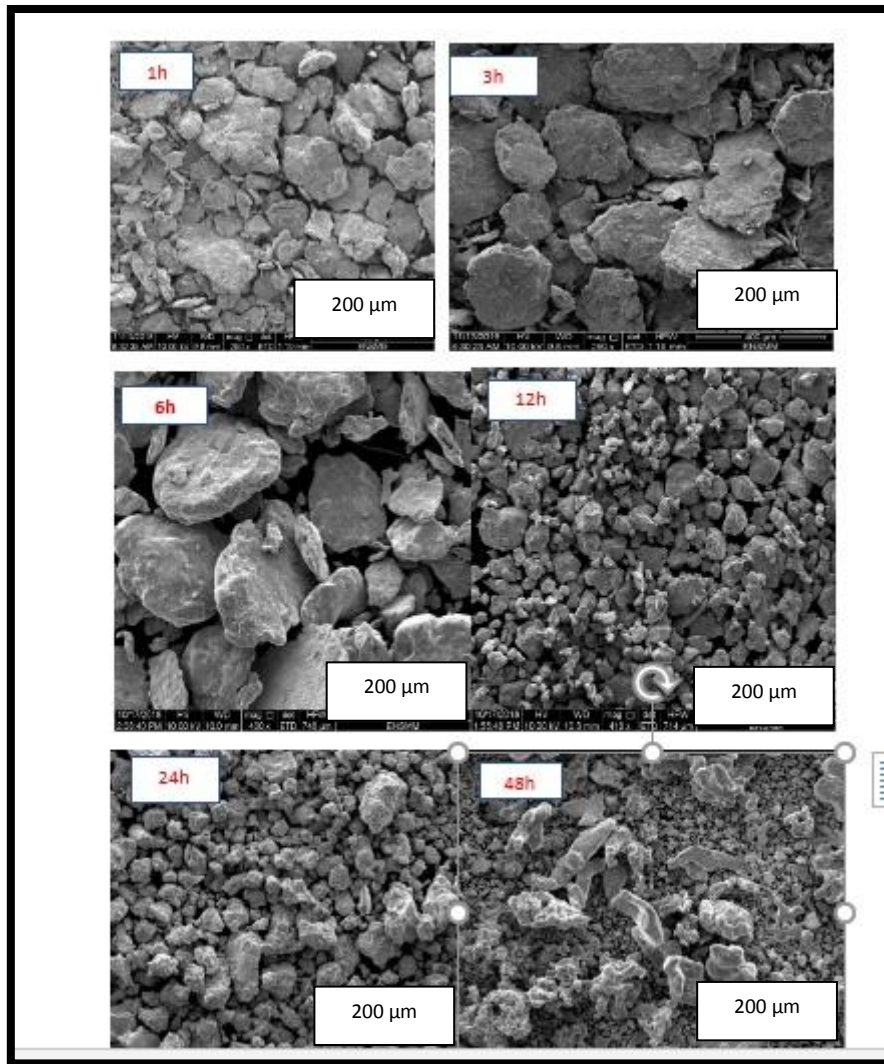
*Figure IV.1c : Morphologie initiale des poudres pures de Cu.*

### **IV.2.2 Morphologie des poudres broyées**

Des modifications surviennent dans la morphologie des particules du mélange de poudres  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  obtenues après des temps de broyage compris entre 1h et 48h. Ces poudres ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), pour différents temps de broyage comme le montre la figure IV.2.

Il est connu que le processus de broyage comporte trois étapes principales : le soudage à froid, la fracturation et l'équilibre [1]

Les modifications morphologiques des particules de poudre de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  survenant lors de broyage mécanique du mélange de départ de CFC-Ni, HCP-Ti et CFC-Cu peuvent être reliées à une différence entre les propriétés mécaniques des matériaux purs.



*Figure IV.2 : Morphologies des poudres  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  pour différents temps de broyage : 1, 3, 6, 12, 24, et 48h.*

Les changements dans la morphologie des poudres sont visibles dès les premières phases du broyage. Pendant la phase de broyage préliminaire (par exemple 1 h), et en raison de la grande énergie de surface des particules fines avec la domination du processus d'agglomération de soudure à froid sur les mécanismes de fracturation, des particules émergent, montrant des formes irrégulières avec une morphologie en forme de plaques et une large dispersion de leurs tailles. Les particules sont aplaties, par déformation plastique, provoquée par les forces progressives induites par le contact bille-poudre-jarre et bille-poudre-bille cela entraîne une augmentation de la taille des particules accompagnées de quelques petites particules produites [2]. Le grossissement des particules de poudre observé à

partir de la première heure du broyage montre que le phénomène de soudage à froid est dominant, car les poudres sont relativement tendres au début de broyage (Figure IV.3).

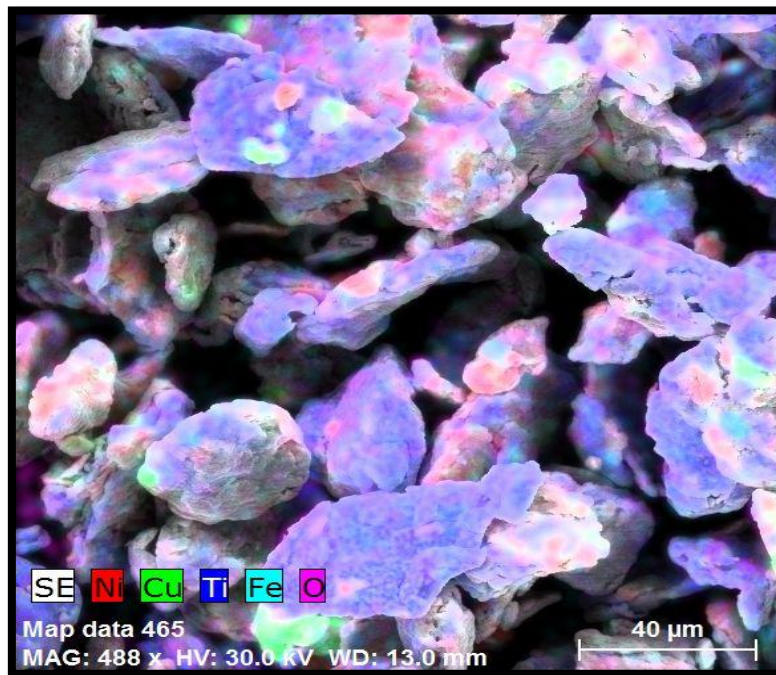


Figure IV.3a : Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 1h de broyage.

On peut observer que les poudres broyées pendant 1 heure (figure IV.3a et 3b) ont des particules de dimensions nanométriques, comprises entre 40 et 60 nanomètres. On peut ainsi remarquer, avec l'apparition de nanoparticules, l'existence d'interfaces de soudage qui ne sont pas parfaitement collées.

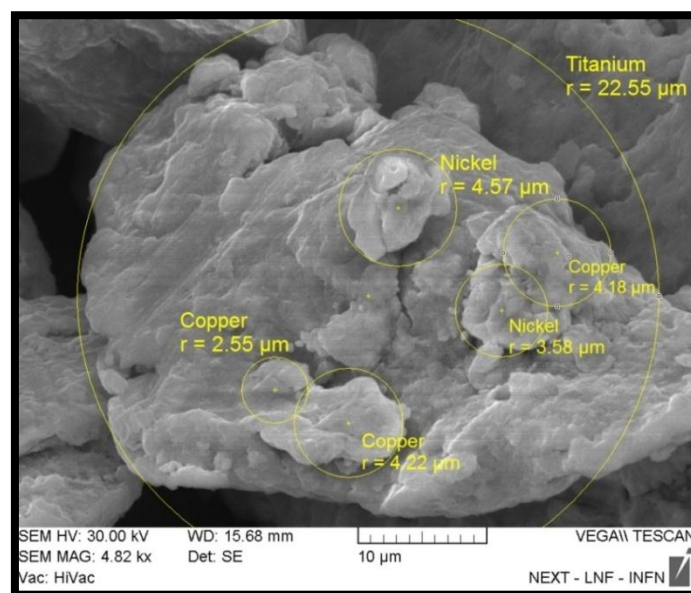
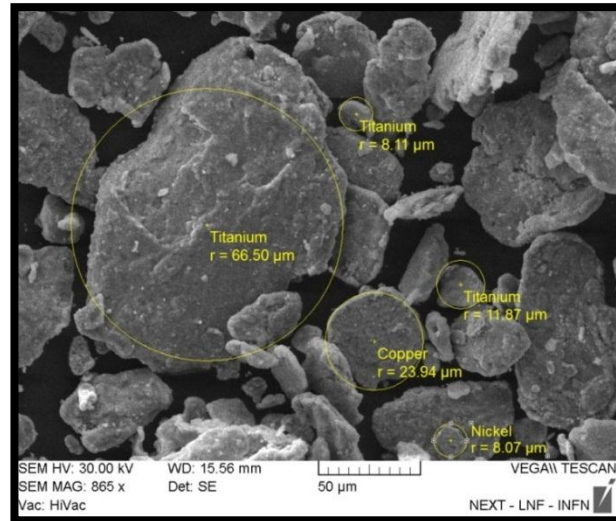


Figure IV.3b: Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 1h de broyage



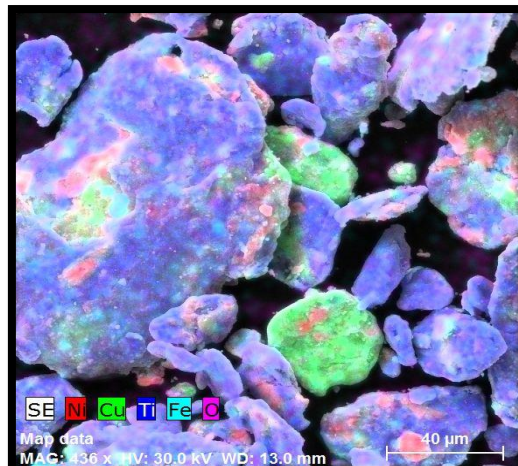
## IV. résultats et discussion

Après 3h de broyage on constate aussi la présence des nanoparticules moins grandes (de 25 à 45nm). Elles seraient introduites par le mouvement de dislocations ou par le mécanisme de fracturation. On peut également voir ici la présence de nanoparticules et la formation de microfissures (figure IV.3c).



*Figure IV.3c: Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 3h de broyage.*

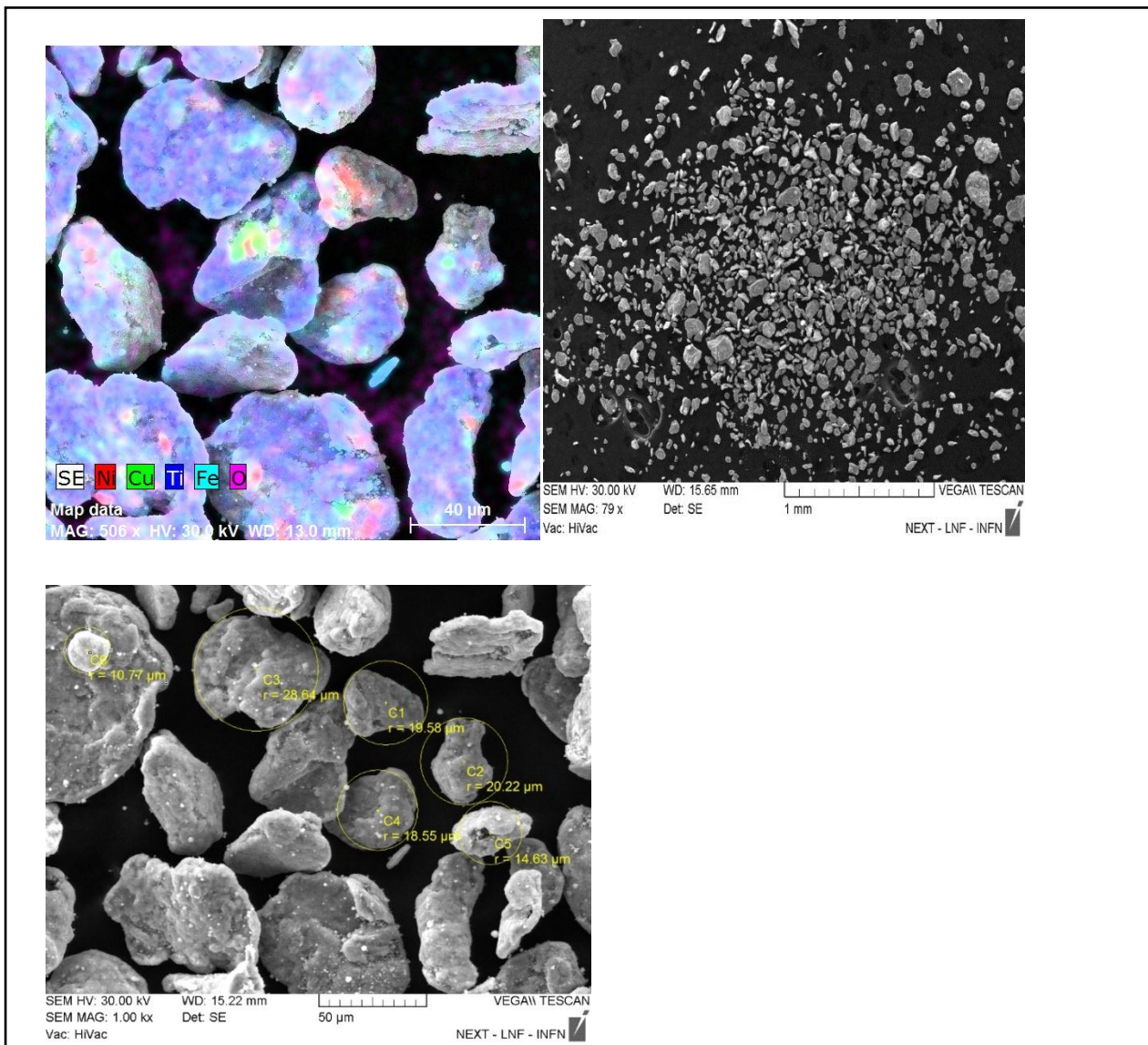
La figure IV.3d, pour un grossissement un peu plus grand, montre également qu'après 3h de broyage les deux phénomènes de fracturation intensive et du soudage à froid due à l'énergie de surface élevée [3] ont donné naissance à une grande dispersion de la taille des particules obtenues. On peut voir qu'à ce stade l'agglomération des particules des poudres initiales est prépondérante



*Figure IV.3d: Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) montrant le soudage à froid et la fracturation après 3h de broyage.*

#### IV. résultats et discussion

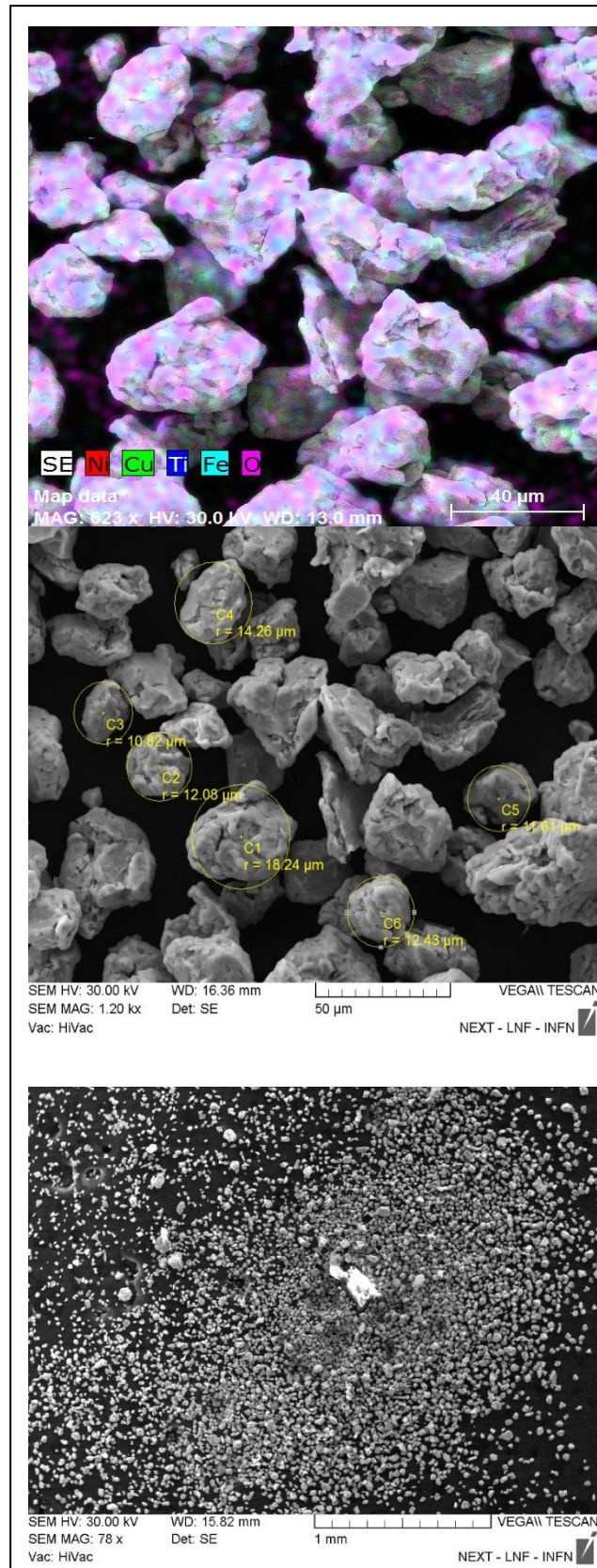
Après 6 heures de broyage, le soudage à froid et une meilleure homogénéité dans la taille des particules est observée. Pour cet intervalle de temps, on obtient une mixture d'une microtexture de type lamellaire et arrondie (*figure IV.3e*) ; cette figure montre des particules fracturées qui proviennent d'impacts entre billes-poudres-billes et billes-poudres-parois qui peut être la raison de la production de petites particules cristallines au fur et à mesure du broyage.



*Figure IV.3e : Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 6h de broyage montrant le phénomène de soudage à froid des particules cristallines fracturées et agglomérats de petites particules.*

#### IV. résultats et discussion

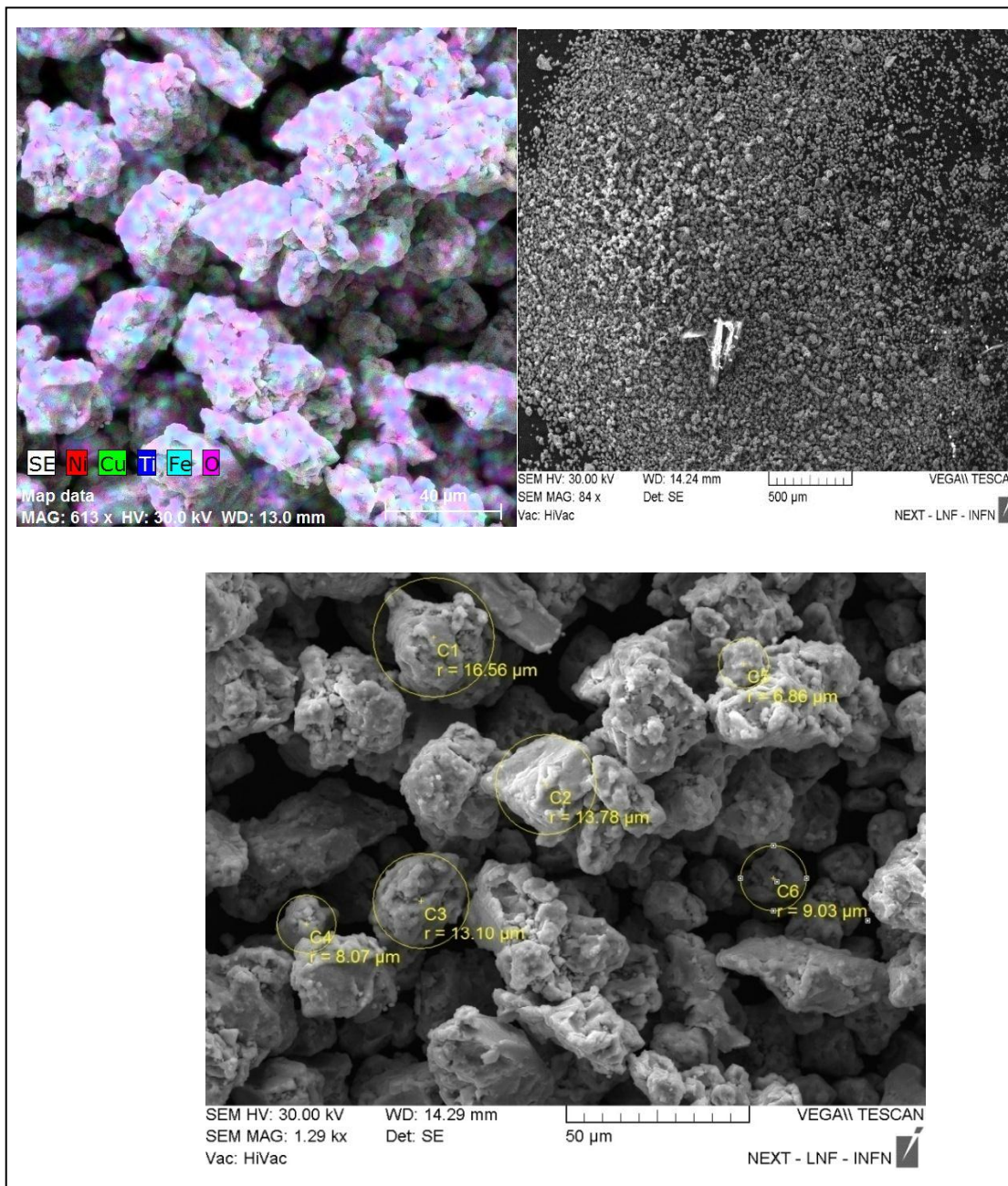
Les mêmes remarques sont à rapporter après 12 heures de broyage (figure IV.3f) néanmoins on observe une meilleure répartition de la taille des particules (plus homogènes) avec une diminution de leurs tailles. La structure arrondie est plus présente que la structure lamellaire.



*Figure IV.3f: Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 12h de broyage montrant la présence de l'agglomération de très fines particules.*

#### IV. résultats et discussion

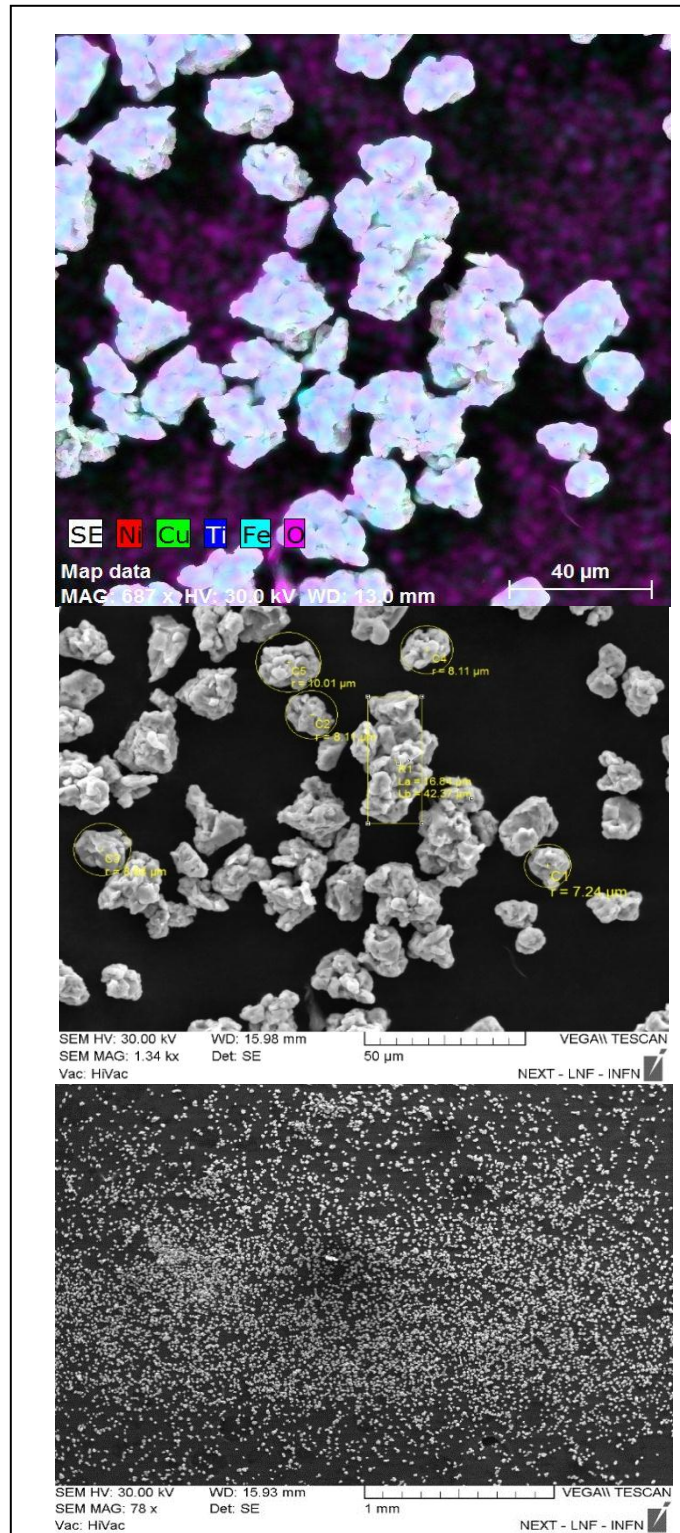
Au fur et à mesure du broyage (24 h) et du contrôle général de ce dernier par le phénomène de fracturation la taille des particules est considérablement minimisée et leur morphologie relative tend à être semi-sphérique avec une distribution de taille nettement plus petite que précédemment (figure IV.3g). Ce comportement est lié à l'apparition en grande quantité d'une phase amorphe (comme on le verra par la suite sur la caractérisation des poudres broyées par RX à 12 et 24 heures de broyage). Par conséquent, la fragilité de la poudre de particules augmente s'agglomérant sous la forme de très fines particules.



**Figure IV.3g : Micrographie au MEB des poudres  $(Ni_{43}Ti_{50}Cu_7)$  après 24h de broyage montrant l'agglomération de très fines particules.**

## IV. résultats et discussion

Lors d'un broyage supplémentaire jusqu'à 48 h, la taille des particules est diminuée de manière significative (figure IV.3h).

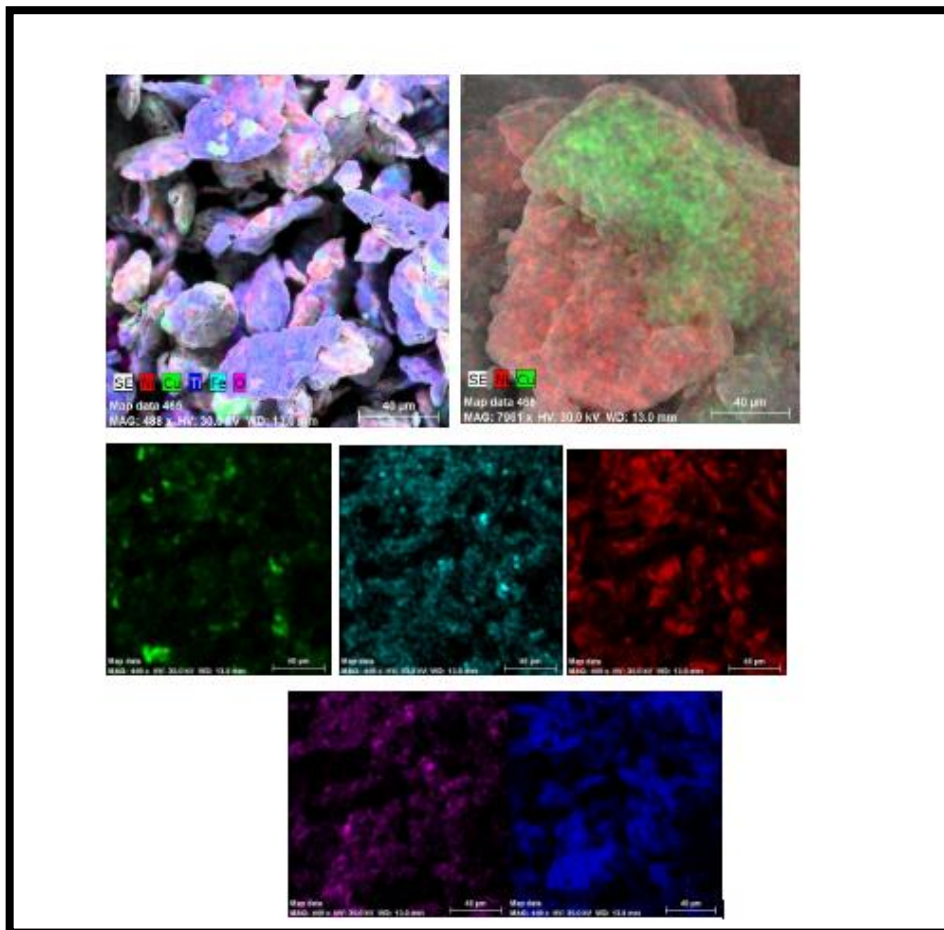


*Figure IV.3h : Micrographie au MEB des poudres ( $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ ) après 48h de broyage présentant l'agglomération de très fines particules.*

**IV.2.3. Analyse de la composition chimique par EDX**

Cette partie montre également les spectres de cartographie des éléments Ni, Cu et Ti ainsi que les éléments qui peuvent apparaître suite à une contamination par des outils de broyage tels que Fe, O dans le système  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  pour les poudres obtenues après différents temps de broyage. Le principal objectif de cette partie est de garantir qu'une distribution homogène des éléments Ni, Cu et Ti a été 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.

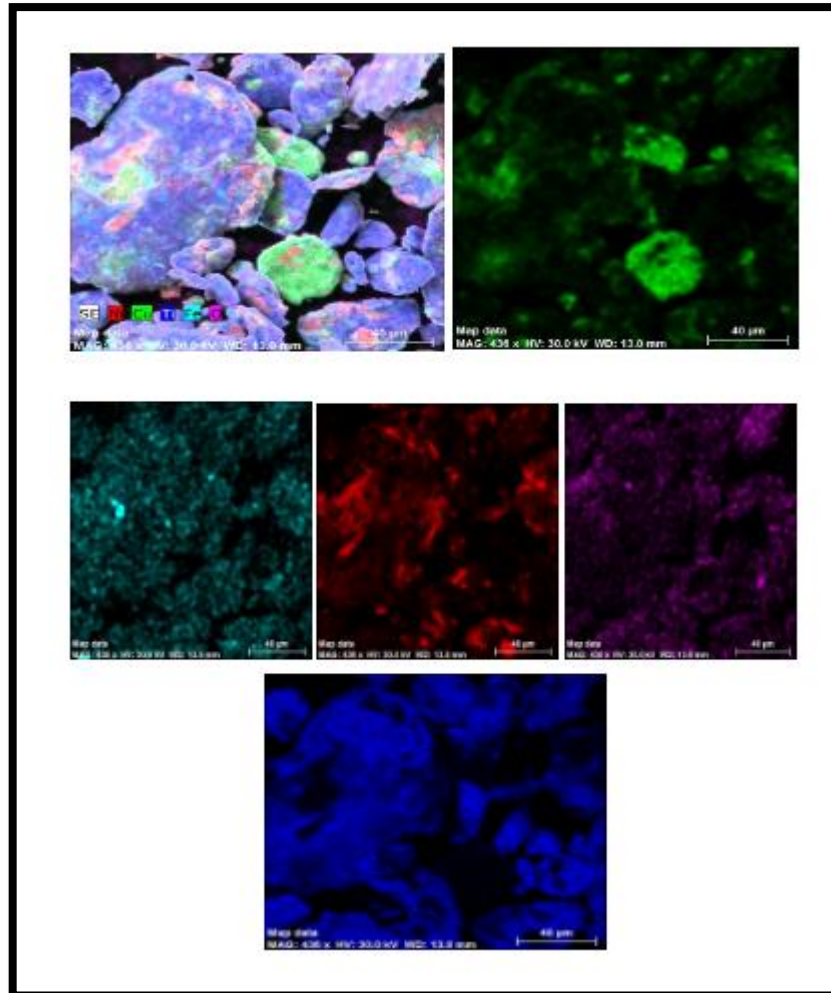
Après 1 heure de broyage (figure IV.4), nous constatons la présence de Ni, Cu et Ti, qui sont principalement localisés uniformément sur les particules de poudre analysées. Nous noterons également la présence des éléments de contamination O et Fe.



*Figure IV.4 : Cartographie de la distribution des éléments de poudre  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 1h de broyage.*

#### IV. résultats et discussion

La figure IV.5 montre la cartographie de la distribution des éléments après 3h de broyage au cours du phénomène de fracture ou de soudage d'un groupe de petites particules. Cette figure montre que la distribution du Ni, Cu et Ti est relativement homogène mais avec l'existence de clusters clairs de chacun de ces éléments. La présence de très petites quantités d'oxygène sur la particule relativement au Ni, Cu et Ti est montrée.

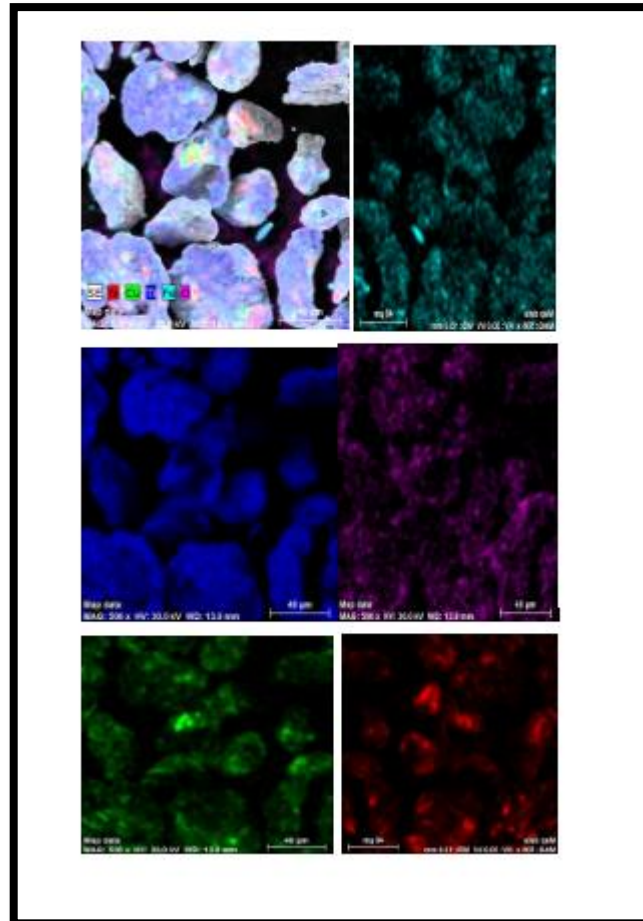


*Figure IV.5 : Cartographie de la distribution des éléments de poudre  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 3h de broyage.*

#### IV. résultats et discussion

La figure IV.6 montre la distribution des éléments sur ces particules. Nous remarquons que la distribution des éléments est plus cohérente par rapport aux autres particules qui ont été étudiées pendant 1 et 3 heures de broyage.

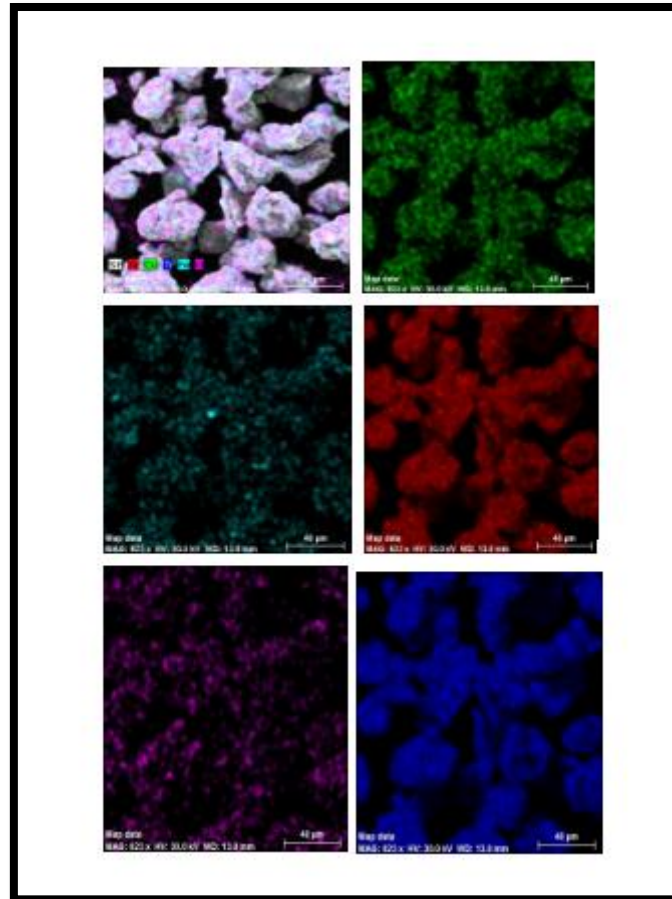
La quantité de O et de Fe augmente comme indiqué dans la cartographie de chacune d'entre elles



*Figure IV.6 : Cartographie de la distribution des éléments sur une particule  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 6h de broyage.*

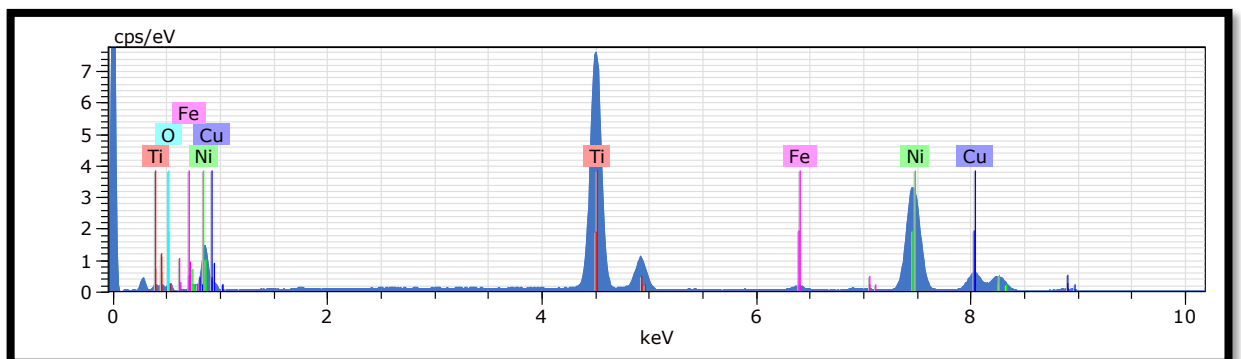
Après 12 heures de broyage (figure IV.7) nous constatons que la distribution des éléments est largement cohérente par rapport aux autres particules qui ont été analysées pour les temps de broyage précédents. Il est important de noter que la proportion d'Oxygène augmente également, ce qui est principalement dû à la grande affinité de O avec le Ti.





*Figure IV.7 : Cartographie de la distribution des éléments sur une particule  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 12h de broyage.*

En étudiant le spectre des EDS pour cette région, on constate une bonne répartition des particules de Ni, Cu et Ti, avec des quantités de O et Fe de l'ordre de 7.18 % et 1.13% respectivement (voir tableau IV.1).



*Figure IV.8 : Spectre d'EDS de la distribution des éléments sur une particule de  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 12h de broyage.*

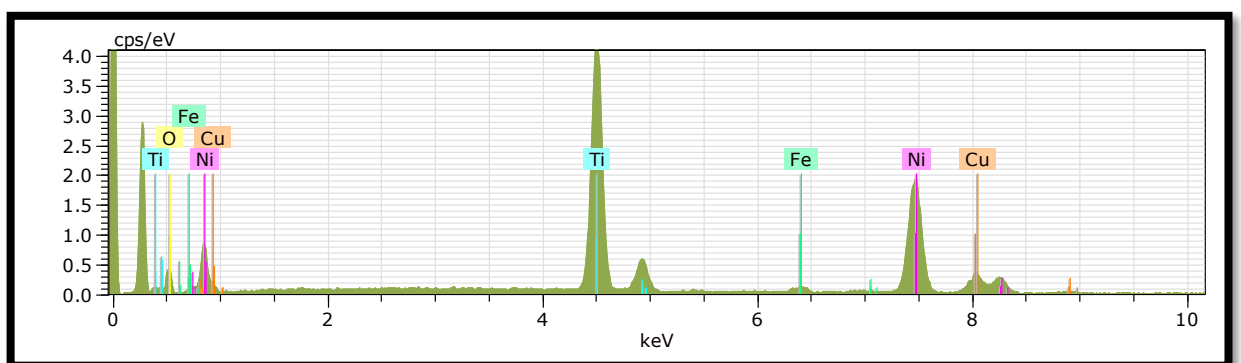
#### IV. résultats et discussion

Elements	pourcentage atomique [at. %]
Ni	40.43
Cu	8.56
Ti	42.70
O	7.18
Fe	1.13

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

L'analyse cartographique des poudres broyées à 24 et 48 heures révèle également une bonne répartition des éléments. De fait nous ne présentons que les spectres d'EDS (figure IV.9) pour le temps de broyage 48h.

Avec une progression du temps de broyage, la consistance du mélange augmente et le pourcentage d'Oxygène augmente également, du fait de la contamination pendant le broyage et de la contamination par le Fe provenant des débris d'usure détachés des jarres et des billes lors des collisions. Ainsi une présence importante d'Oxygène et une autre faible en Fer ont été détectées, comme cela est indiqué sur les spectres EDS. Ces impuretés sont probablement liées aux manipulations de la poudre à l'air libre et les outils de broyage (voir Tableau IV.2).



*Figure IV.9 : spectre d'EDS de la distribution des éléments sur des agrégats de  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 48h de broyage.*

Elements	pourcentage atomique [at. %]
Ni	34.80
Cu	7.30
Ti	38.32
O	18.41
Fe	1.17

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

### IV.3 Caractérisation de la structure et de la morphologie des particules par MET

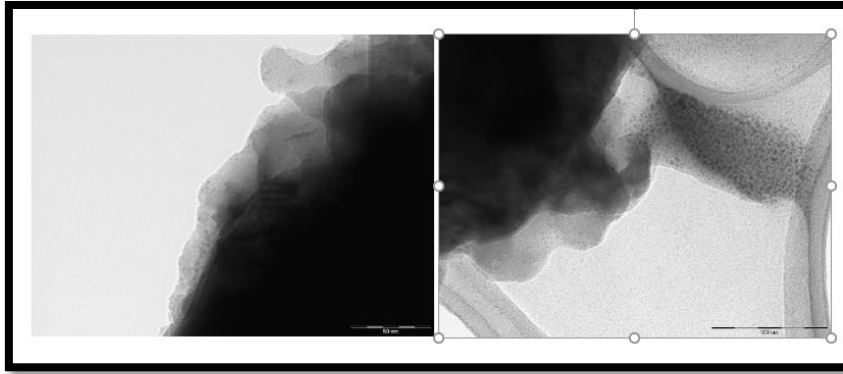
L'utilisation d'un microscope électronique à transmission et à haute résolution permet de visualiser directement la nanostructure (nano grains et joints de grains).

Les observations de microscopie en transmission ont été faites à l'aide d'un microscope JEOL 2010 EX à très haute résolution sous une tension d'accélération de 200kV pour étudier la structure cristalline et la morphologie des nanoparticules.

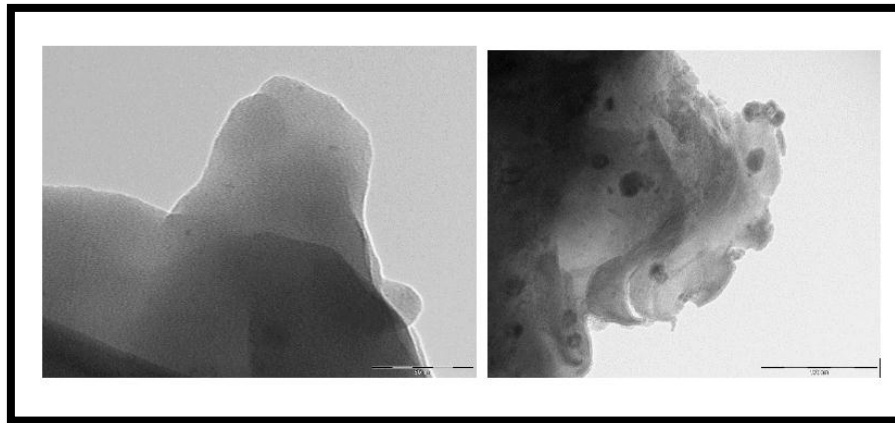
Du fait de la petite taille des particules individuelles des poudres ultrafines produites, les observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été faites directement sans aucune procédure d'amincissement. Les poudres produites ont été dispersées par ultrasons dans un solvant, puis déposées sur une grille de carbone.

Les figures IV10 à IV12 montrent les micrographies du MET des poudres broyées pour les temps respectifs 12, 24 et 48 h. Ces temps choisis sont ceux pour lesquels apparaissent des nanoparticules sous forme de structures amorphe et cristalline (déterminées par RX).

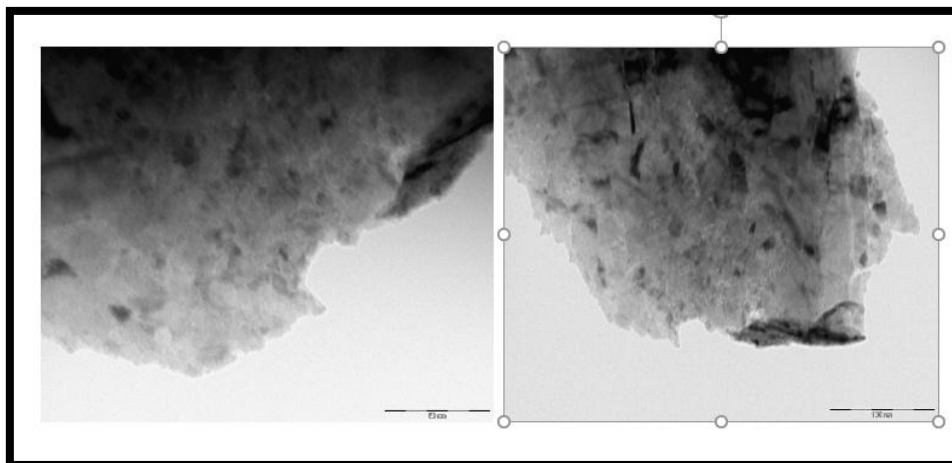
Comme on peut le voir clairement sur ces images HRTEM, la structure des poudres contient une combinaison de phases cristallines et amorphes confirmée par les séquences intermittentes de structures polycristallines continues et de halos représentatifs de la phase amorphe. Des agrégats de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre sont également observés.



*Figure IV.10: Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  obtenues après 12h par broyage mécanique.*



*Figure IV.11: Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  obtenues après 24h par broyage mécanique.*



*Figure IV.12: Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  obtenues après 48h par broyage mécanique.*

### IV.4 Analyse des diffractogrammes des rayons X des poudres broyées par la méthode de Rietveld

#### IV.4.1 Détermination des diffractogrammes de RX des poudres broyées

Les poudres de l'alliage  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  broyées mécaniquement dans un broyeur planétaire FRITSH de type pulvérisette 7 ont été caractérisées par diffraction des R.X. sur un diffractomètre équipé de  $Cu\ \kappa\alpha$  ( $\lambda_{Cu} = 0.15418\text{ nm}$ ),

Lors du broyage mécanique des poudres élémentaires, plusieurs processus peuvent être associées en intervenant progressivement durant le broyage [7] :

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

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

La figure IV.13 montre les diagrammes de diffraction de rayons X des poudres de  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  pour des temps de broyage variant de 1 à 48 heures.

Comme on peut le constater (figure 13a), le mélange de poudres de départ est caractérisé par des pics nets liés aux différentes structures des poudres fcc-Ni, hcp-Ti et fcc-Cu, en accord avec les cartes JCODS n° (111), (100) et (111) respectivement.

Au fur et à mesure du broyage (figure 13.b), la netteté des pics est réduite tandis que leur élargissement est augmenté. Le processus d'alliage se produit par progression du broyage, comme en témoigne la disparition des pics liés aux poudres initiales. Il est important de mentionner ici, que les pics de Cu et Ti disparaissent plus rapidement que le Ni et sont complètement éliminés après 24 heures de broyage. Sur la base de l'élargissement des pics de diffraction des rayons X des poudres broyées, en particulier pour 48 h, le développement de phases nanocristallines ainsi que l'introduction d'une grande quantité de déformation du réseau et l'existence d'une grande quantité de phase amorphe sont évidents. Une analyse approfondie et minutieuse des profils de diffraction X révèle un décalage (décalage de la réflexion principale (hkl) de Ni vers les petits angles  $2\theta$  est l'indication de la dilatation du

#### IV. résultats et discussion

réseau suite à la dissolution de Cu (1,28 Å) et surtout de Ti (1,47 Å) dont les rayons atomiques sont beaucoup plus élevés (rayon comparé à celui Ni égal à 1,24 Å). Une solution solide fcc- (Ni, Cu, Ti) est alors formée.

De plus, il est important de souligner qu'une phase amorphe se forme à un stade précoce du broyage (vers 1 h de broyage déjà) qui se manifeste par l'apparition d'un halo aux angles compris entre 37 et 49°.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales qui sont susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. L'effet de distorsion a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), dilatations ou contractions thermiques, etc. Ainsi, leur présence se traduit, quelle que soit son origine, par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. Etant donné la complexité des diffractogrammes X du mélange étudié et afin de tenir compte des effets des micro contraintes et de l'anisotropie de forme, nous avons utilisé un programme d'affinement basé sur la méthode de Rietveld (programme Maud).

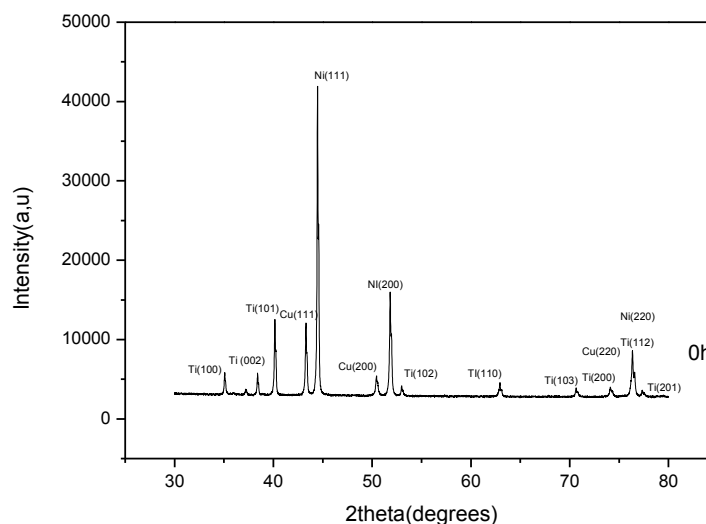
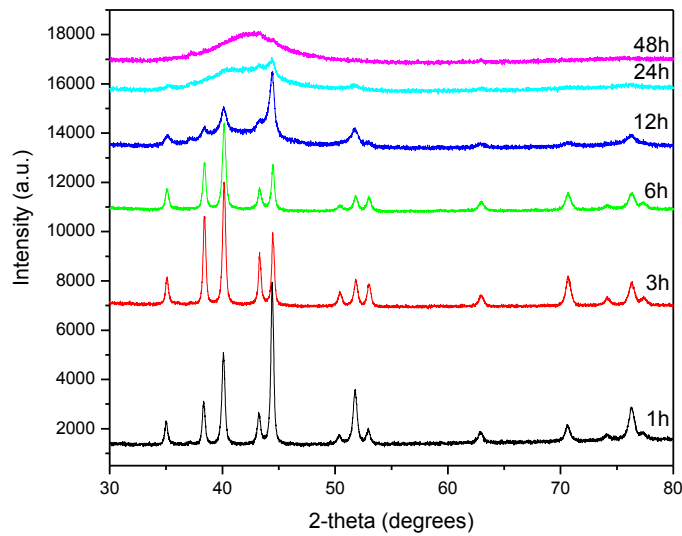


Figure IV.13a : Diffractogrammes de DRX du mélange  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  avant broyage



*Figure IV.13b: Evolution des diffractogrammes de DRX du mélange  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  broyé après différents temps de broyage.*

### IV.3.1.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures

Grâce à l'affinement de Rietveld, nous avons étudié l'évolution structurale de l'alliage préparé par broyage mécanique à partir de poudres élémentaires Ti, Ni, Cu broyées à des temps de broyage différents. En utilisant le programme MAUD [4] qui est basé sur l'affinement de Rietveld et la méthode Warren-Averbach [5,6] nous avons réussi à obtenir une analyse approfondie des profils de RX et à obtenir des paramètres structuraux tels que la position atomique (x, y, z), la symétrie, Les paramètres microstructuraux comme les paramètres de réseau (a, b, c), la taille moyenne des cristallites  $\langle L \rangle$ , le taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , les pourcentages de phase ont pu également être déterminés.

La figure IV.14 présente les profils DRX affinés par la méthode de Rietveld avant broyage basés sur les modèles structuraux des poudres initiales.

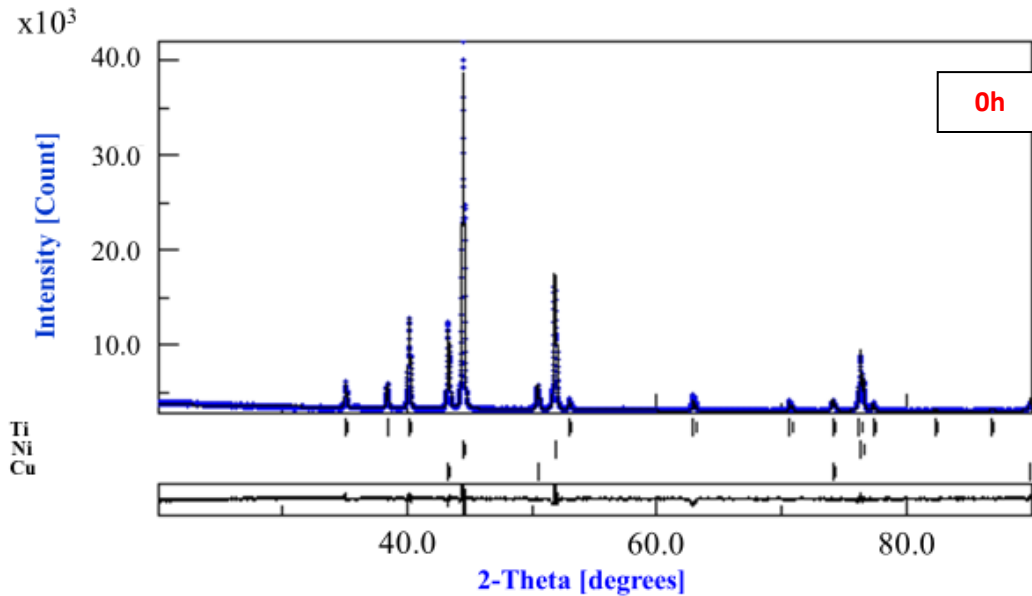


Figure IV.14 : Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes avant broyage

Les paramètres déduits de cet affinement pour les éléments purs avant broyage sont les suivants :

- Ti de structure hexagonale compacte (hcp) avec des paramètres de réseau  $a=2.9274733\text{Å}$  et  $c=4.646131\text{Å}$
- Ni de structure cubique à faces centrées (FCC) pour un paramètre de réseau  $a=3.527475\text{Å}$
- Cu de structure cubique à faces centrées (FCC) pour un paramètre de réseau  $a=3.5871644\text{Å}$

Tous les résultats des affinements des poudres pures sont présentés dans le tableau IV.3.

Éléments	Ni	Ti	Cu
<b>Propriétés microstructurales</b>			
<b>Structure cristalline</b>	FCC	HCP	FCC
<b>Groupe d'espace</b>	Fm-3m	P63/mmc	Fm-3m
<b>Paramètres de maille(Å)</b>	$a=3.527475$	$a=2.927433$ $c=4.646131$	$a=3.5871644$
<b>Pourcentage des phases</b>	38.744993	50.50498	10.750027
<b>Taille des cristallites (nm)</b>	364.32512	363.50305	231.90994
<b>Micro déformation (%) *10<sup>-6</sup></b>	3.7224775	20.858788	53.727726

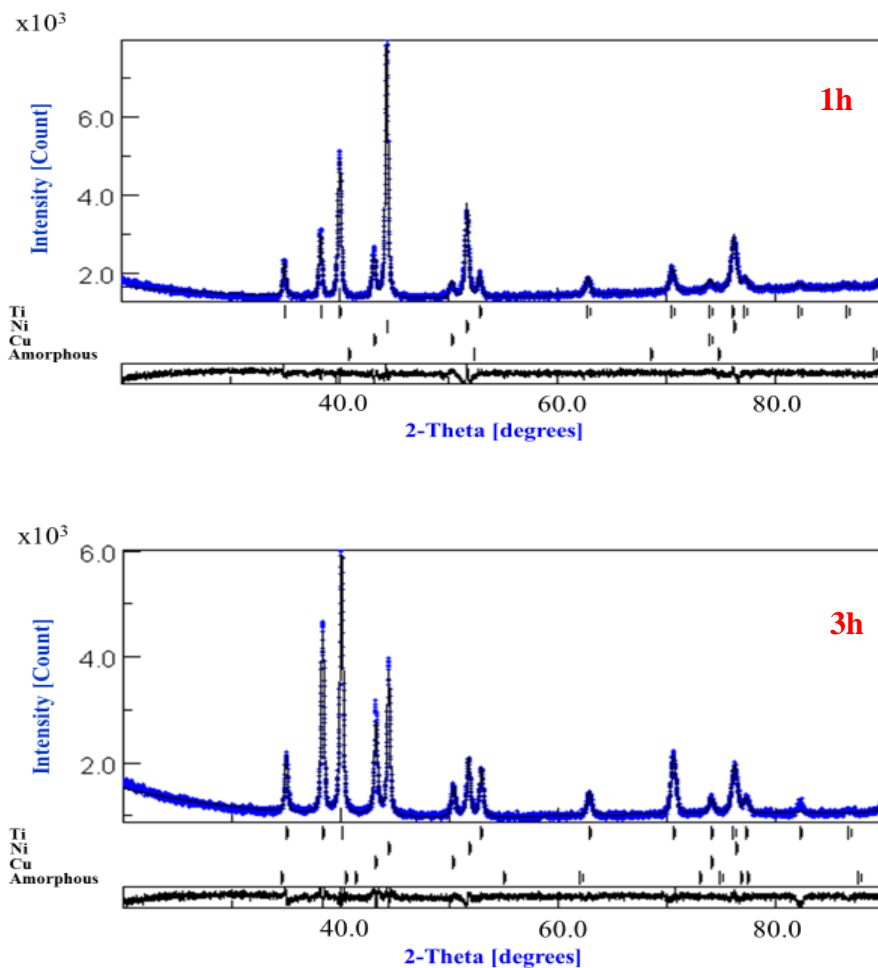
Tableau IV.3. Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pures de Ti , Ni et Cu .

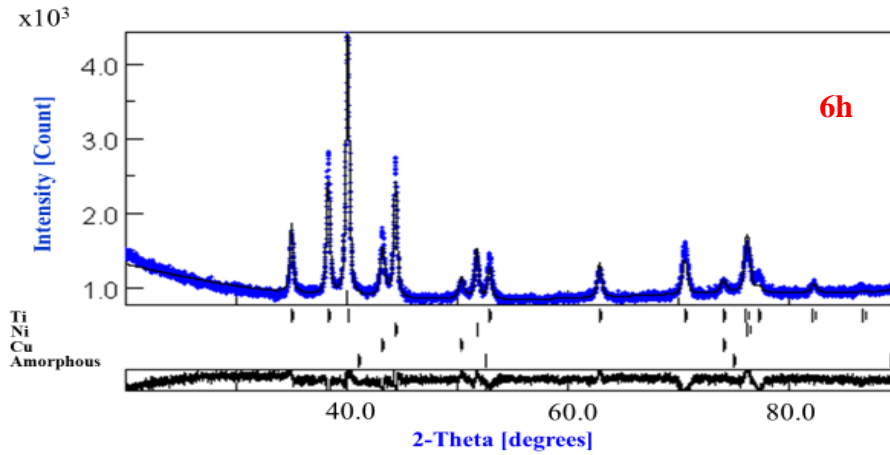


#### IV.4.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage

Les meilleurs affinements de Rietveld des spectres XRD (1, 3 et 6 h) ont été obtenus à partir de diagramme de diffraction des rayons X correspondant aux quatre composants : FCC-Ni, HCP-Ti, FCC-Cu et une phase amorphe (Figure IV.15).

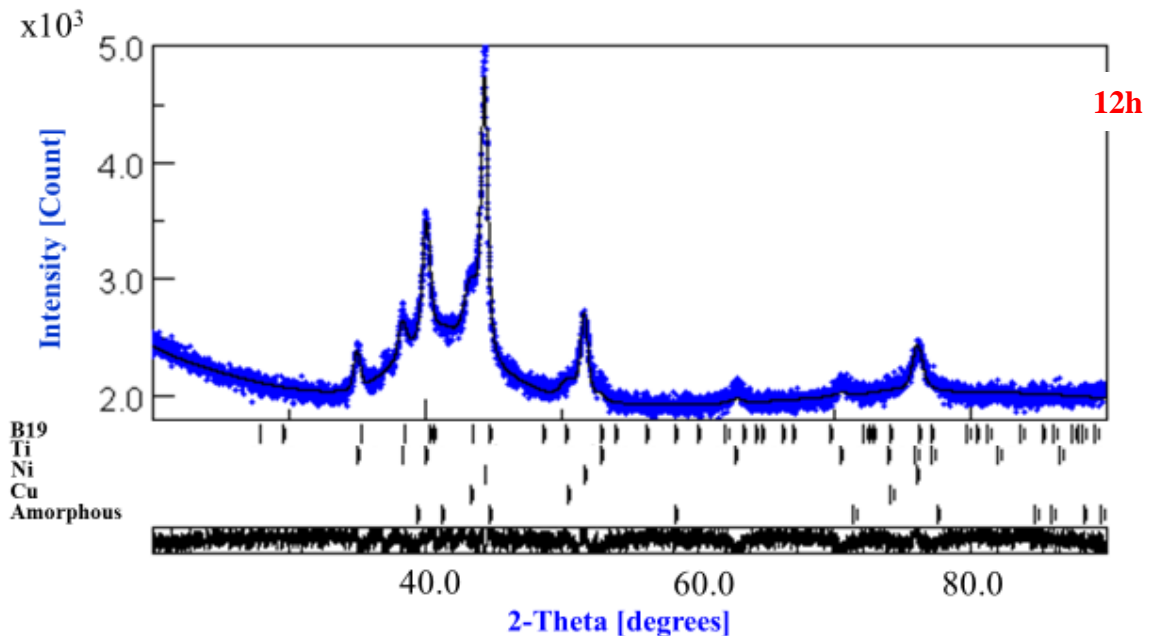
Les couples de diffusion à l'échelle nanométrique sont réalisés par le broyage mécanique à haute énergie consistant en un soudage à froid et une fracture du mélange de poudre broyée. Par conséquent, la diffusivité atomique est améliorée via la formation d'une énorme quantité de défauts de structure. Ainsi de nouvelles phases peuvent être formées au début du broyage par un procédé de réaction à l'état solide (SSR) [10].





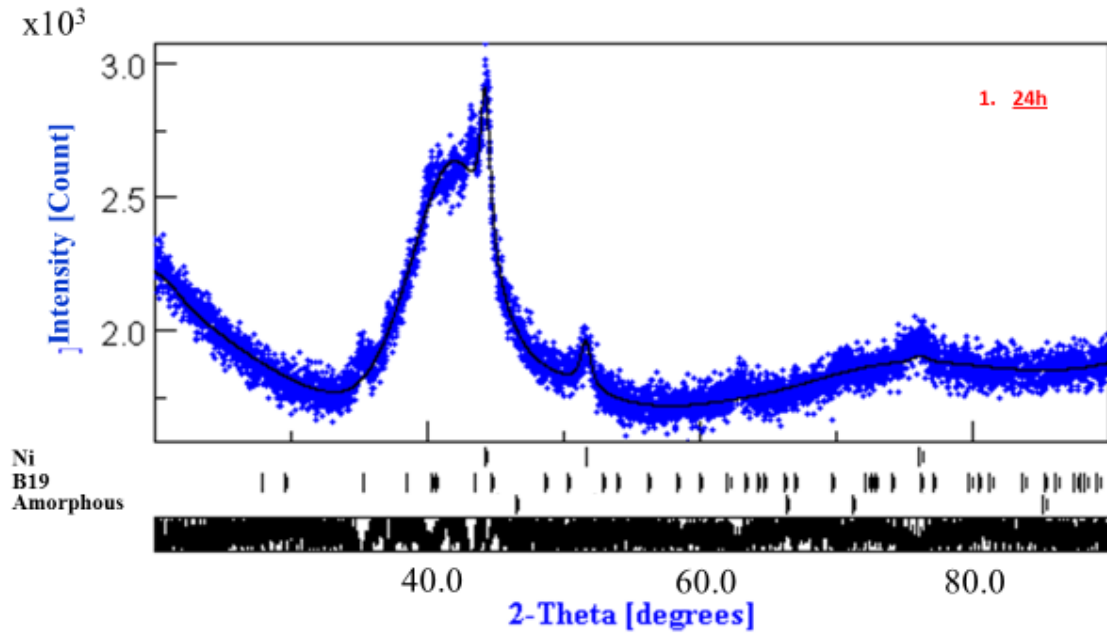
*Figure IV.15 : Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage: 1h ,3h et 6h.*

Après 12 h de broyage, les mêmes phases, notamment FCC-Ni, HCP-Ti, FCC-Cu et la phase amorphe, coexistent, tandis qu'une nouvelle phase NiTiCu-B19 apparaît et se développe (figure IV.16).



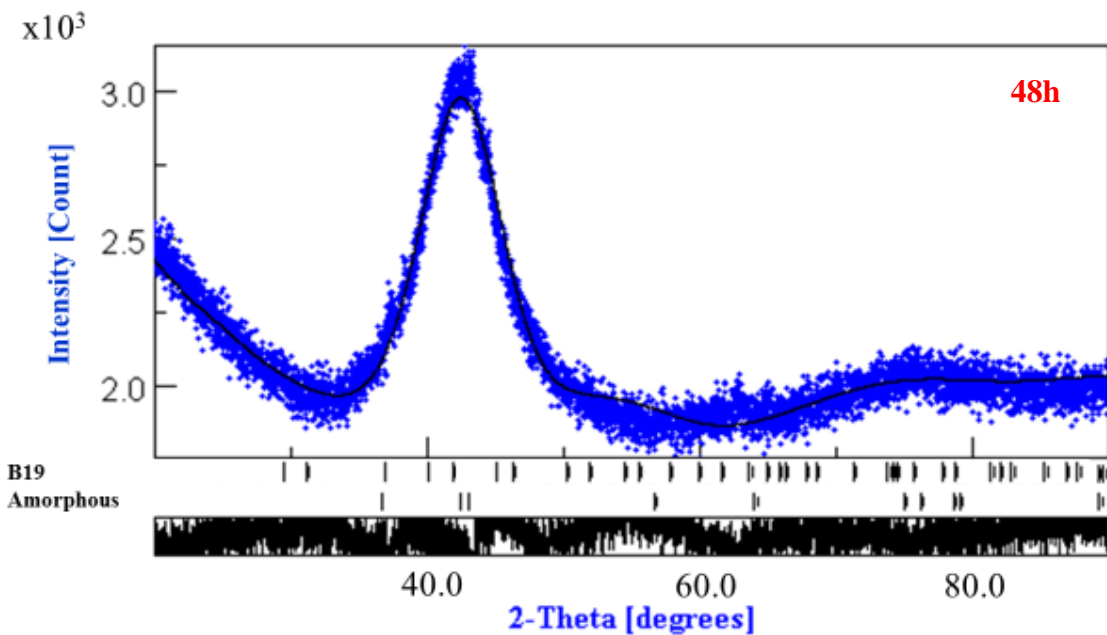
*Figure IV.16 : Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes après 12h de broyage.*

Avec un broyage supplémentaire (24 h), la disparition définitive des pics de diffraction HCP-Ti et FCC-Cu peut être attribués à la formation de la phase B19, tandis que le Ni-SS demeure mais sa quantité est relativement plus petite (6,0%). (Figure IV.17) .



*Figure IV.17: Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage après 24h de broyage.*

Il en est de même de l'affinement des diffractogrammes des RX après 48h de broyage qui indique les mêmes phases que pour l'échantillon broyé pendant 24 heures, à l'exception de la phase amorphe qui atteint une proportion très élevée d'environ 91,4%. (Figure IV.18)



*Figure IV.18: Affinements de Rietveld pour les diffractogrammes pour les temps de broyage 48h.*

#### IV. résultats et discussion

L'analyse globale de tous les paramètres structuraux après affinement ont été reportés au tableau IV.

Milling time(h)	Ni	Ti		Cu	β19		
	a(nm)	a(nm)	c(nm)	a(nm)	a(nm)	b(nm)	c(nm)
0	3.527475	2.9274733	4.646131	3.5871644	/	/	/
1	3.524733	2.9538176	4.6865106	3.6184778	/	/	/
3	3.5254164	2.9521768	4.6836762	3.6163185	/	/	/
6	3.5278478	2.9513876	4.684436	3.6145785	/	/	/
12	3.5281206	2.9510933	4.6859127	3.6143987	2.9207084	4.283254	4.5301814
24	3.5288651	/	/	/	2.921902	4.290071	4.532855
48	/	/	/	/	2.923001	4.289229	4.528977

**Tableau IV.4: Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes des poudres broyées pour différents temps de broyage .**

Nous remarquons qu'il y a une modification dans les paramètres des mailles des poudres élémentaires de Ti, Ni et Cu tout le long du broyage.

Il convient de noter que le paramètre de réseau de fcc (Ni) diminue d'abord au début du broyage (jusqu'à 1 heure) en raison de fortes déformations plastiques causées par les collisions, puis augmente continuellement jusqu'à la valeur 3,5289 nm après 24 h de broyage. Cette augmentation est probablement due à la dissolution de Ti et de Cu dans le réseau de Ni simultanément [7]. Il n'en va de même pour les paramètres de réseau de hcp (Ti) et fcc (Cu) qui augmentent au début du broyage (jusqu'à 1 heure) puis décroissent continuellement jusqu'à stabilisation après 12h de broyage, pour arriver aux valeurs respectives  $a = 2,9511$  nm et  $c = 4,6859$  nm pour le titane et  $a = 3,6144$  nm pour le cuivre. Cela peut être associé aux distorsions du réseau cristallin résultant de la déformation plastique sévère [8].

La stabilité du paramètre de réseau peut être reliée au fait de la solubilité limite de Ti (hcp) et de Cu (fcc) dans Ni (fcc) [9]

## IV. résultats et discussion

Pour la phase martensite, le paramètre de réseau augmente jusqu'à 24 h puis diminue avec un temps de broyage supplémentaire atteignant  $a = 2,9230$  nm,  $b = 4,2892$  nm et  $c = 4,5290$  nm après 48 h de broyage.

La distorsion du réseau cristallin peut être calculée par la formule simple :

$$\Delta a/a = a - a_0 / a_0$$

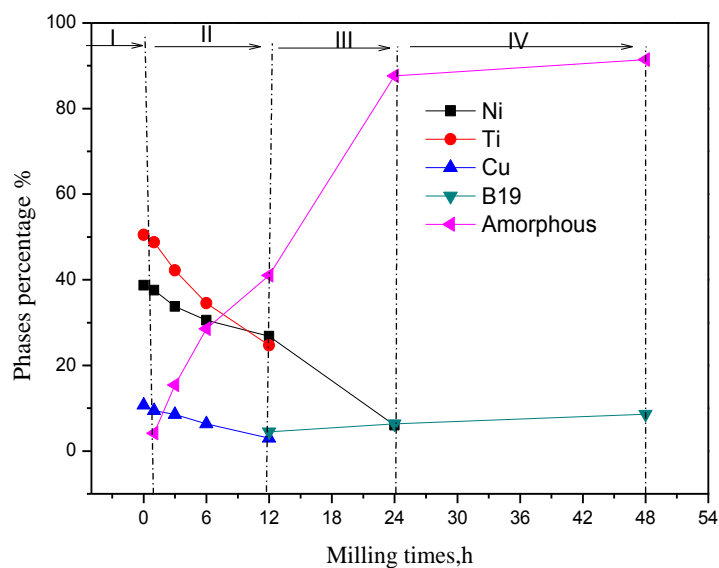
où  $a$  est le paramètre du réseau après le broyage, tandis que  $a_0$  est le paramètre avant broyage.

Après 48 h de broyage, le rapport  $\Delta a / a_0 = 0,78\%$ ;  $\Delta b / b_0 = 1,39\%$ ,  $\Delta c / c_0 = 0,26\%$ , associé à l'introduction de différents types de défauts tels que lacunes, dislocations et défauts d'empilement causés par de sévères déformations plastiques [10].

### IV.4.3 Evolution des phases obtenues en fonction du temps de broyage

Les résultats obtenus par l'analyse qualitative et quantitative réalisée par l'analyse de Rietveld sont discutés dans ce paragraphe.

La figure IV.19 représente l'évolution du pourcentage en volume de phases composées tout au long du broyage du mélange de poudres  $\text{Ni}_{43}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_7$ .



*Figure IV.19 : Evolution des proportions des phases identifiées en fonction du temps de broyage.*

Le processus de broyage peut être divisé en quatre étapes distinctes (I, II, III et IV). Au début du broyage (I), la fraction de chacun des composants de départ est réduite, du fait de la fragmentation simultanée des phases des composants, suivie de la formation de solutions solides.

Au cours de la seconde étape II (1 à 12 h), qui correspond à la post-composition de la phase amorphe, on peut observer que les pourcentages des phases Ti-SS, Ni-SS et Cu-SS diminuent à l'inverse de la proportion de la phase amorphe qui augmente drastiquement.

Au cours de la troisième phase III (12 à 24 heures), le pourcentage de Ni-SS préliminaire reste faible alors que Ti-SS et Cu-SS disparaissent totalement, ouvrant la voie à une augmentation progressive de la quantité de phase amorphe et de celle de la phase martensitique.

Le changement complet des phases déformées en une texture amorphe est obtenu par l'amorphisation à l'état solide engendrée mécaniquement, qui nécessite l'existence d'une transformation ordre - désordre, de défauts ponctuels, de lacunes, d'interstitiels, de défauts de réseau et de dislocations [8].

La formation de phases amorphes par broyage mécanique a été observée dans plusieurs intermétalliques. Avec ce procédé d'élaboration, les défauts cristallins et anti sites introduits dans le matériau entraînent une augmentation de l'énergie de la phase intermétallique au-dessus du seuil d'énergie pour la formation de la phase amorphe. Ils peuvent empêcher la nucléation des grains de l'intermétallique et favoriser l'apparition de la phase amorphe qui devient énergétiquement stable [11] car l'énergie emmagasinée pendant le broyage peut atteindre 40% de l'énergie de fusion [12]. Les défauts élèvent l'énergie libre du système au-dessus du niveau de la phase amorphe, ce qui favorise la formation de la phase amorphe.

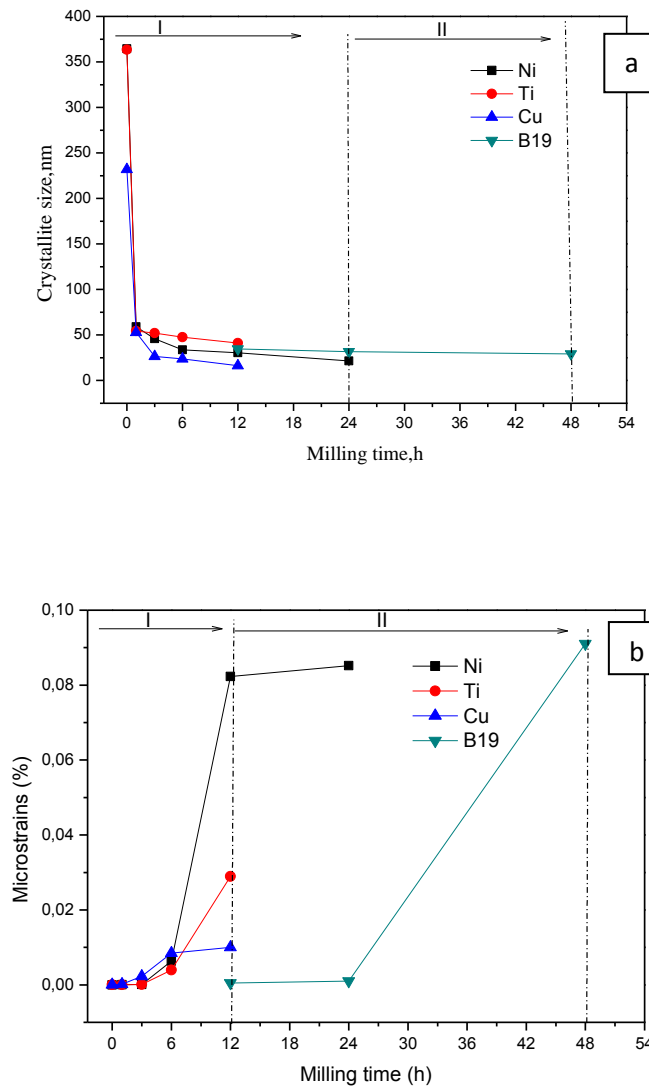
En effet, les déformations fortement plastiques induisent une forte distorsion des structures cellulaires unitaires devenant ainsi moins cristallines.

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.

Le dernier stade IV (24–48 h) est caractérisé par la croissance d'une nouvelle phase NiTiCu-martensite, tandis que la phase initiale Ni-SS disparaît complètement, favorisant ainsi la formation de cette phase tandis que la proportion de la phase amorphe atteint 91,4%.

**IV.4.4 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 :**

La figure IV.20 illustre la variation de la taille des cristallites  $\langle L \rangle$  et de la micro-contrainte  $\langle \sigma_2 \rangle^{1/2}$  des phases broyées en fonction du temps de broyage.



**Figure IV.20: Evolution de la taille moyenne de cristallite (a) et microdéformation (b) en fonction du temps de broyage.**

Comme il était prévisible, avec l'évolution du broyage, la nano cristallisation est apparue et un haut niveau de déformation de réseau est obtenu. La présence de deux étapes dans le développement de la taille des cristallites et de la micro-contrainte est idéale pour les matériaux préparés par une mécanique à haute énergie.

Au stade préliminaire du broyage (I, jusqu'à 12 h), on peut remarquer une diminution importante de la taille des cristallites atteignant 41,1 nm (12 h), 21,4 nm (24 h) et 16,2 nm (12 h) pour le Ni-SS Ti-SS et Cu-SS respectivement. (figure IV.20a).

Les modifications mentionnées ci-dessus peuvent être reliées en postulant que l'énergie mécanique au cours du broyage est suffisante pour induire une distorsion plastique des poudres élémentaires Ni, Ti et Cu. Cette étape se distingue par la formation de dislocations et leur multiplication dans les zones de cisaillement. L'apparition de dislocations dans le matériau conduit à la formation de nouvelles surfaces, favorisant ainsi l'apparition de nouveaux sous-grains. Ce phénomène s'apparente à la polygonisation dans les matériaux [13]. Ces derniers favorisent la formation de la solution solide à travers le mécanisme de diffusion à la surface qui est dominante, par rapport à la diffusion par les joints de grains.

Cependant, au cours de la deuxième étape (II, après 24 h), la taille des cristallites est moins dépendante du temps de broyage, un état stationnaire est atteint lorsque les contraintes de distorsion des cristallites deviennent plus élevées que celles provoquées par le broyage. Cela est dû à l'énergie de broyage mécanique qui ne serait plus suffisante pour déformer plastiquement les agrégats formés dont les dimensions deviennent nanométriques.

Pour l'évolution de la micro-contrainte  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  illustrée à la figure IV.19b, il est évident que sa valeur augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Par conséquent, au cours de la première étape du broyage, ses valeurs pour Ni-SS, Ti-SS et Cu atteignent environ 0,082%, 0,028% et 0,0099% après 12 h, respectivement. L'augmentation en microdéformation est généralement associée à l'augmentation de la densité des dislocations générée par les déformations plastiques [7]. Pour le NiTiCu-martensite, il augmente jusqu'à 0,091% après 48 heures. Entre-temps, la taille des cristallites atteint une valeur stationnaire.

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

### IV.5 Etude magnétique

#### IV.5.1 Généralités

Les matériaux magnétiques sont aujourd'hui utilisés dans divers domaines tels que l'enregistrement magnétique à haute densité et les aimants permanents, etc. Ces matériaux



sont répertoriés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure).

Les propriétés magnétiques affectées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont appelées propriétés intrinsèques, telles que la température de Curie  $T_c$ , l'aimantation à saturation  $M_{sat}$  l'anisotropie magnéto cristalline. Généralement, ces propriétés sont liées fortement, d'une part, à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part, à l'interaction des électrons entre eux et à leur interaction avec les noyaux. Elles sont indépendantes de la quantité de la matière. Pour la vaste majorité des applications, la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui explique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition Ni, Co, Fe....

Les propriétés magnétiques telles que le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont des propriétés extrinsèques [15]. Dans l'étude magnétique des matériaux les paramètres suivants sont importants à déterminer :

- Le cycle d'hystérésis : la réaction d'un matériau à un champ appliqué. Il fournit les caractéristiques magnétiques d'un échantillon. Généralement, d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour montrer certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_c$
- L'aimantation rémanente correspond à l'aimantation résiduelle à champ nul après saturation.
- Le champ coercitif représente le champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau a été saturé.

La coercitivité est associée à l'anisotropie magnétique ; elle peut être forte dans les alliages ou composés qui s'associent aux éléments de transition. De plus, la coercitivité est une propriété qui dépend de la microstructure du matériau. En fonction de la forme du cycle d'hystérésis et de la valeur de la coercitivité, on distingue les matériaux doux, durs et semi-durs.

**Les matériaux magnétiques durs** sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils exigent un très fort champ magnétique extérieur pour atteindre la saturation.

**Les matériaux magnétiques doux** se distinguent par la capacité d'atteindre facilement leur aimantation jusqu'à saturation avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il en résulte une aimantation rémanente forte.

**Les matériaux magnétiques semi-durs** sont utilisés comme supports pour l'enregistrement magnétique à haute densité

#### IV.5.2 Cycles d'hystérésis Aimantation – champ magnétique des éléments purs (Ni, Ti et Cu)

La figure IV.21, montrant la courbe d'hystérésis du Ni pur employé lors du broyage, est une courbe dont l'hystérésis est étroite. C'est une caractéristique de tous les matériaux ferromagnétiques doux.

On peut en déduire les propriétés magnétiques de la poudre de nickel utilisée comme : l'aimantation à saturation = 58,77 emu / g, l'aimantation rémanente  $M_r = 3,620$  emu / g et le champ coercitif,  $H_c = 30,93$  Oe

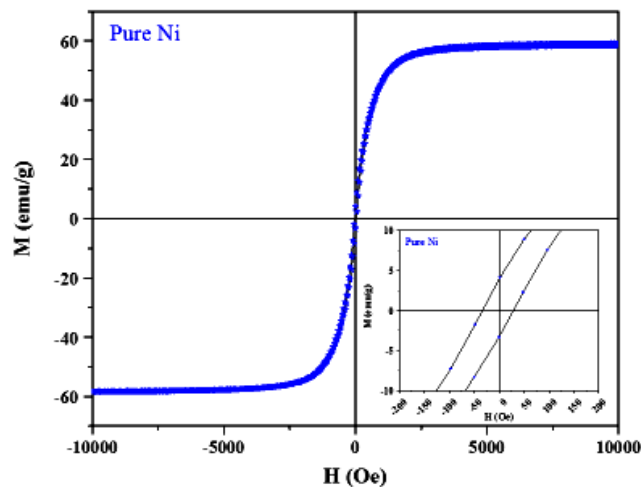


Figure IV.21: Courbe d'hystérésis du Ni pur utilisé dans le broyage.

De la même manière nous avons établi les propriétés magnétiques du Ti pur à partir de la boucle d'hystérésis relevée à la température ambiante (figure IV.22).

Il est clair que le Ti pur est paramagnétique avec des valeurs extrêmement faibles de l'aimantation de saturation  $M_s = 0,2652 \cdot 10^{-3}$  emu / g, de l'aimantation rémanente  $M_r = 36,90 \cdot 10^{-3}$  emu / g et du champ coercitif,  $H_c = 26,76$  Oe proche des valeurs de Ni.

Dans les matériaux paramagnétiques, certains des atomes ou des ions dans le matériau ont un moment magnétique permanent dû à des électrons non appariés dans des couches

électroniques partiellement remplies [16]. Cependant, les moments magnétiques individuels ne sont pas ordonnés magnétiquement, et l'aimantation est nulle quand le champ est supprimé. En présence d'un champ, il y a alors un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique, ce qui conduit à une magnétisation positive et à une susceptibilité positive.

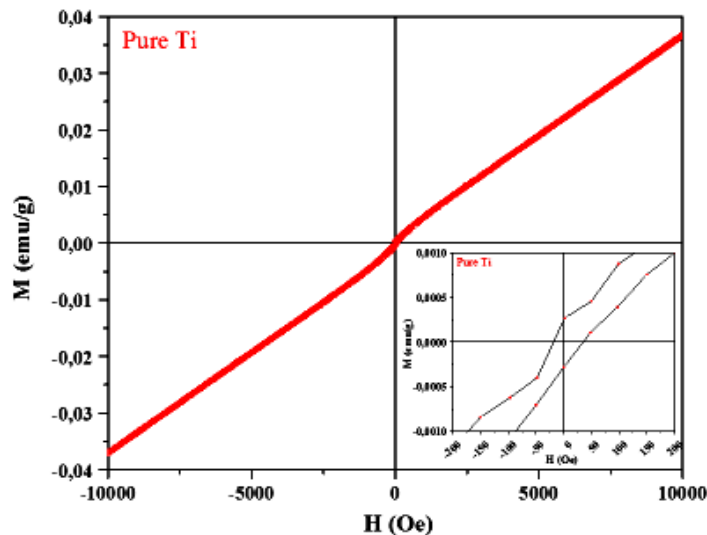
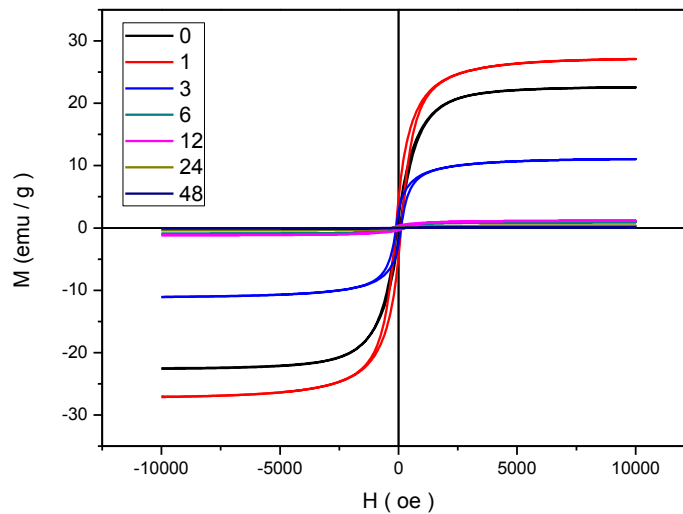


Figure IV.22: Courbe d'hystérésis du Ti pur utilisé dans le broyage.

### IV.5.3 Courbes Aimantation-Champ magnétique (M-H) :

Un changement considérable du comportement magnétique a été observé pour les matériaux ferromagnétiques nanocristallins par rapport aux matériaux conventionnels, qui dépendent fortement de nombreux paramètres telles 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. L'étude des propriétés magnétiques d'un matériau est la détermination du cycle d'hystérésis qui lui est associé, dans des conditions expérimentales choisies.

La figure IV.23 montre les boucles d'hystérésis (aimantation M par rapport au champ magnétique appliqué H) mesurées à la température ambiante pour des poudres de  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  broyées (1, 3, 6, 12, 24 et 48h).



**Figure IV.23:** Boucles d'hystérésis (aimantation  $M$  par rapport au champ magnétique appliqué  $H$ ) mesurée à la température ambiante pour des poudres de  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  broyées (1, 3, 6, 12, 24, et 48h).

Ces cycles d'hystérésis sigmoïdaux sont généralement observés dans des échantillons nanostructurés avec de petits domaines magnétiques et présentent un comportement ferromagnétique avec de faibles pertes (une petite boucle d'hystérésis). Les petites pertes d'hystérésis sont des propriétés généralement recherchées dans les matériaux magnétiques doux. Elles sont dû à la présence de distorsions structurales à l'intérieur des particules.

On peut noter (fig.IV.23) que toutes les poudres broyées ont un comportement ferromagnétique. Les boucles d'hystérésis décroissent avec le progrès du temps de broyage de 1 à 48h.

Les propriétés magnétiques sont très sensibles au temps de broyage, en raison de plusieurs facteurs :

- (1) A l'évolution de la constitution des phases (cristallisation de la phase amorphe, formation de nouvelles phases et changements de la structure des phases)
- (2) Variations du paramètres de maille des phases formées en raison de la formation de SS, les phases nanocristallines et la phase amorphe.

### (3) Variation des paramètres microstructuraux comme la taille des particules, des micro-contraintes

On note La réduction de la taille des particules au régime nanométrique entraîne des changements dans leur comportement magnétique, en tant que particules individuelles dispersées dans une matrice magnétique ou non magnétique, soit sous la forme d'agrégats de particules [17, 18].

En effet, cette échelle de taille nous conduit 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 [19].

En général, le comportement magnétique des particules nanométriques est plus sensible que celui des particules massives sous l'influence de perturbations extérieures (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, adsorption à la surface). L'ensemble de ces courbes que nous avons relevées permettra de déterminer les paramètres pertinents capables de qualifier magnétiquement les alliages étudiés.

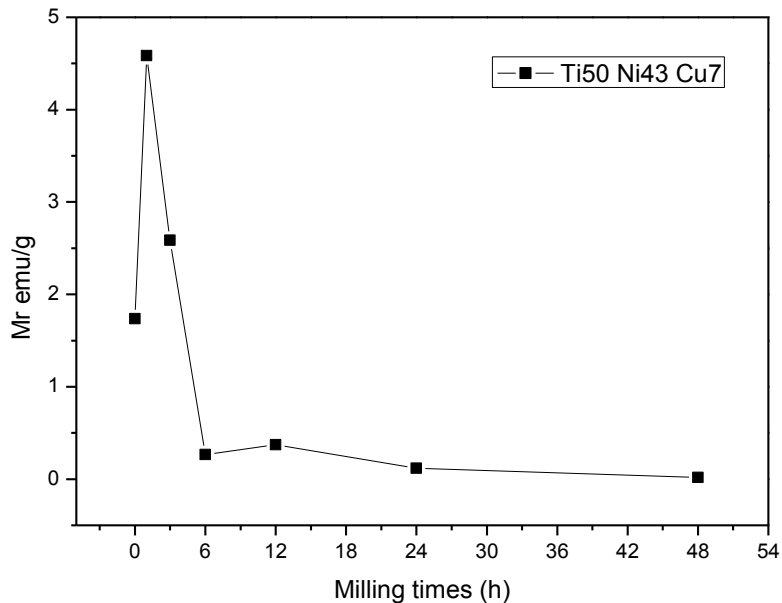
#### **IV.5.4 Variations de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) en fonction du temps de broyage :**

Pour les matériaux ferromagnétiques, on remarque le fait qu'après saturation quand le champ est tombé à zéro, que l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin que lorsque le champ a augmenté. Par conséquent, quand le champ appliqué est revenu à zéro, il conserve une certaine aimantation dite aimantation rémanente ( $M_r$ ).

En général, les propriétés magnétiques d'un matériau sont améliorées lorsque ses particules sont réduites jusqu'à l'échelle nanométrique mais, en même temps, elles sont affectées négativement par l'existence de défauts et de micro contraintes, apparaissant lors du processus de broyage. Cela est principalement dû à la micro / nanostructure des échantillons étudiés et de la précipitation / ségrégation d'une grande fraction d'atomes aux interfaces et/ou aux joints de grains [20,21].

La figure IV.24 présente l'évolution de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) en fonction du temps de broyage. Durant les premiers temps de broyage(jusqu'à 1h)la valeur augmente fortement et atteint 4,58 ému / g. Cette dernière va décroître rapidement pour atteindre une faible valeur après 48 heures de broyage ( $M_r= 0,0176$  ému / g). C'est durant les 6 premières heures de

broyage que la diminution est la plus importante. Ms passe de la valeur 4,58 à a valeur 0,373 ému / g après 6h de broyage.



**Figure IV.24 : Variation de l'aimantation rémanente,  $M_r$ , en fonction du temps de broyage pour  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$ .**

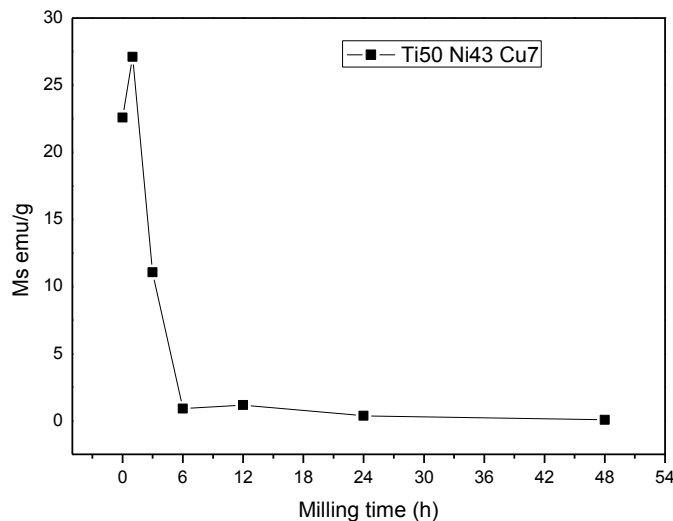
Le changement de  $M_r$  fait généralement référence aux altérations de l'état magnétique des particules. L'augmentation de  $M_r$  après 1h est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts (dislocations, joints de grains et précipités) et l'augmentation de la proportion des phases martensite et austénite avec l'apparition de la phase amorphe [22, 24]. De plus, l'augmentation de  $M_r$  reflète la valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début du broyage (magnétocristalline de forme et magnétoélastique).

La diminution observée de la valeur de  $M_r$  au cours de cette étape fait référence au raffinement de la taille des grains. En fait, des valeurs très faibles de  $M_r$  à la température ambiante émergent d'un comportement super-paramagnétique

#### IV.5.5 Variations de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) en fonction du temps de broyage

L'évolution de la magnétisation  $M_s$  à saturation en fonction du temps de broyage montre un comportement controversé et peut être divisée en trois étapes principales (figure IV.25). Au cours de la phase préliminaire de broyage (zone I, 1 h),  $M_s$  augmente jusqu'à 27,1 ému / g, principalement en raison de la réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline résultant de la réduction de la taille des cristallites qui ouvre la voie à une rotation facile du vecteur magnétique.

Après cela (zone II, après 6 h),  $M_s$  chute considérablement à environ 0,908 ému / g, puis à une diminution progressive et régulière (II après 48 h) jusqu'à environ 0,0696 ému / g.



**Figure IV.25 : Variation de l'aimantation à saturation,  $M_s$ , en fonction du temps de broyage pour  $Ni_{50}Ti_{50}Cu_7$ .**

La diminution observée de  $M_s$  est justifiée par le grand désordre atomique produit par le processus de broyage. Cette anomalie est notamment confirmée par analyse par diffraction des rayons X, une structure en solution solide désordonnée ayant été identifiée par les raffinements de Rietveld du motif correspondant illustré à la figure IV2.

La diminution de  $M_s$  pendant le stade II (de 1 à 6h) suggère un changement considérable du moment magnétique (qui dépend de la coordination atomique ou l'environnement

électronique [25]), dû à la modification de la structure cristalline et la configuration électronique de plus proches voisins des éléments Ni, Cu et Ti.

On peut considérer que la structure des nanomatériaux se compose de deux parties :

- Un noyau cristallin ayant 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 impuretés, défauts, des lacunes).

Le comportement des amas de nanoparticules peut être considéré 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 de manière aléatoire signifie que le matériau a sa magnétisation dans une direction pour quelques cristallites seulement et que l'anisotropie magnéto-cristalline n'a pas de direction précise [26].

L'énergie de l'anisotropie de surface peut également avoir une influence importante lorsque le nombre d'atomes de surface devient important, c'est le cas de la structure nanométrique de nos poudres. L'anisotropie de surface pousse à orienter les moments magnétiques dans une direction différente de celle du cœur, ce qui diminue la contribution à l'aimantation des nanoparticules [27].

### **IV.5.6 Variations de Champ coercitif, $H_c$ en fonction du temps de broyage**

La coercitivité ( $H_c$ ), la rémanence ( $M_r$ ) et l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) ne sont pas seulement des paramètres intrinsèques, mais elles dépendent également de la taille des cristallites, de l'état du domaine, des contraintes accumulées et de la température. En fait, la valeur de  $H_c$  varie considérablement avec la taille des cristallites. Le développement du champ coercitif avec le temps de broyage est présenté à la figure IV.26.

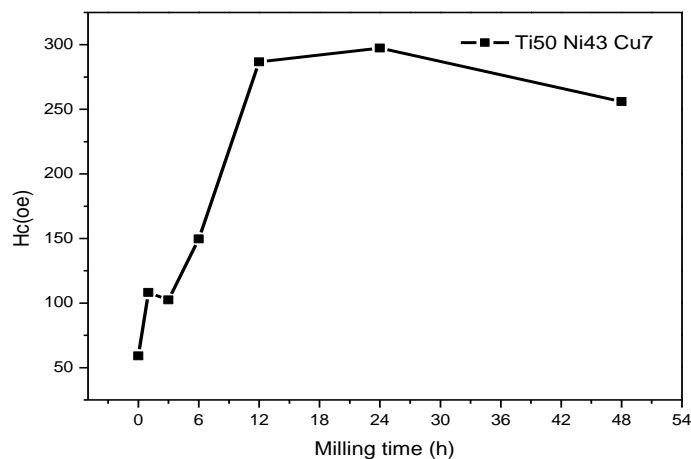


L'augmentation de la coercivité, jusqu'à 24 heures de broyage, peut être associée aux fortes déformations plastiques induisant des déformations internes et divers défauts (lacunes, joints de grains, etc.) servant de sites d'épinglage au mouvement de la paroi du domaine magnétique [14]. Cela démontre que le mélange de poudres agit comme un système ferromagnétique hétérogène. De plus, la croissance de la coercivité peut faire référence à la réduction du couplage des nano grains ferromagnétiques [15]. L'anisotropie de la microstructure, due à la forme non sphérique des particules et / ou aux irrégularités de surface peut entraîner une augmentation de la coercivité pendant la phase préliminaire de broyage.

Au-delà de 24h de broyage, on constate que la valeur de  $H_c$  a diminué de 297.48 (Oe) à 256.06(Oe).

La diminution de  $H_c$  peut être attribuée aux micro-contraintes et la taille des cristallites en accord avec les prédictions du modèle d'anisotropie aléatoire [28], ainsi qu'à la déviation de l'espacement interatomique dans la phase amorphe [29].

Le comportement attribué au raffinement de la taille des grains et à l'introduction de plusieurs défauts structuraux et microstructuraux est lié au fait que la taille des grains dépasse de quelques nanomètres l'épaisseur de la paroi du domaine. En conséquence, les limites du grain agissent comme des barrières au mouvement de la paroi du domaine.



**Figure IV.26 : Evolution de coercivité ( $H_c$ ) pour  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  en fonction du temps de broyage.**

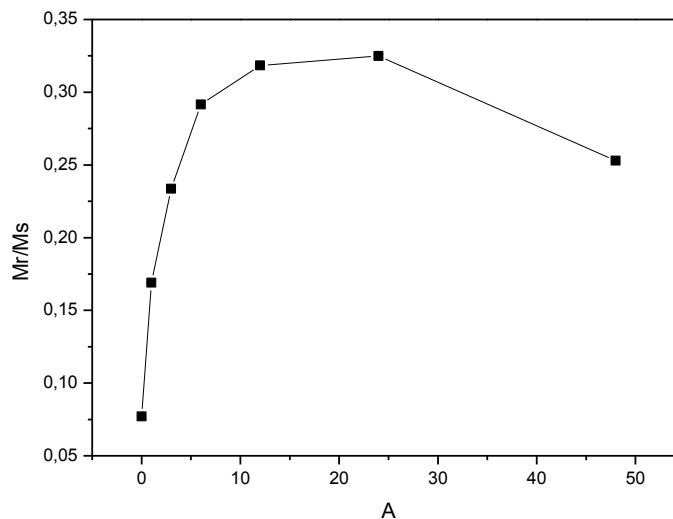
#### IV.4.7 Aimantation rémanente réduite (l'énergie magnétique)

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.27.

L'augmentation observée de  $M_r / M_s$  pour le mélange de poudre  $Ni_{43}Ti_{50}Cu_7$  après 24 h de broyage peut être associée au déplacement des parois du domaine magnétique poursuivant la formation d'un grand nombre de défauts différents (dislocations, joints de grains, etc.).

Le ratio  $M_r / M_s$  passe à 0,3250 après 24 h de broyage se réduit ensuite à 0,2529 après 48 h. Ces valeurs trouvées sont très élevées par rapport à d'autres systèmes [30].



*Figure IV.27: Variation de l'aimantation rémanente réduite ( $M_r/M_s$ ) en fonction du temps de broyage.*

### Références

- [1] JS Benjamin, T E Volin: The mechanism of mechanical alloying, Metall Trans 1974, vol.5, p.1929–34, 1974.
- [2] N Loudjani, M Benchiheub, M Bououdina: Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> Alloy Prepared by Mechanical Alloying, J. Supercond Nov. Magn, vol.29, p.2717-2726, 2016.
- [3] S J Hong, C Suryanarayana : Mechanism of low-temperature  $\theta$ -Cu Ga 2 phase formation in Cu-Ga alloys by mechanical alloying, *applied physics*, vol.96, p. 6120-6126, 2004.
- [4] L Lutterotti, Workshop, Caen, 2016.
- [5] B E Warren, B L Averbach : The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns, Applied Physics, vol. 21, p. 595, 599, 1950.
- [6] H M Rietveld: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Appl Crystallogr, vol.2, p.65–71, 1969.
- [7] C Suryanarayana : Mechanical alloying and milling, Progress Materials Science, vol.46, p.1-184, 2001.
- [8] E Sakher, N Loudjani, M Benchiheub, M Bououdina : Influence of milling time on structural and microstructural parameters of Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> prepared by mechanical alloying using Rietveld analysis, Nanomater, vol.2018, 2018.
- [9] E Sakher, N Loudjani, M Benchiheub, S Belkahla, M Bououdina: Microstructure characterization of nanocrystalline Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy prepared via mechanical alloying method using the Rietveld refinement method applied to the X-ray diffraction, J. Nanosist. Nanomater. Nanotechnol, vol.15, p.401–416, 2017.

- [10] T Bachaga, R Daly, L Escoda, J Sunol, M Khitouni: Amorphization of Al<sub>50</sub>(Fe<sub>2</sub>B)<sub>30</sub>Nb<sub>20</sub> Mixture by Mechanical Alloying, Metallurgical and Materials Transactions A, vol.44A, p. 4718-4724, 2013.
- [11] W C Johnson, L K Lee, G J Shiflet :Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling, Acta materialia, vol.54, p.5123-5133,2006.
- [12]J Eckert, J C Holzer, C E Krill III, W L Johnson: Investigation of nanometer-sized FCC metals prepared by ball milling, In Materials Science Forum , Vol. 88, p. 505-512,1992.
- [13] B Y Li , L J Rong, Y Y Li: Stress-strain behavior of porous Ni- Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering, Intermetallics, vol.8, p.643–646 ,2000.
- [14] N Loudjani, N Bensebaa, S Alleg , C Djebbari, J M Greneche :Microstructure characterization of ball-milled Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alloy by Rietveld method, Physica Status Solidi (a), vol.208, p.2124–2129,2011.
- [15] F Bloch: On the theory of the exchange problem and the remanence phenomenon of ferromagnets, Z. Phys, vol.74, p.295,1932.
- [16] G Beranger , F Duffaut, J Morlet , J F Tiers: Les alliages de fer et de nickel , Les cent ans Technique et Documentation-Lavoisier,1996.
- [17] C Suryanarayana : Nanocrystalline materials, Inter. Mater. Rev,vol.40 , p.41-64,1995.
- [18] H Gleiter : Nanocrystalline materials, *Advanced Structural and Functional Materials*, p.31-37,1991.
- [19] J Liu , M Shi, J Lu , M P Anantram: Analysis of electrical-field-dependent Dzyaloshinskii-Moriya interaction and magnetocrystalline anisotropy in a two-dimensional ferromagnetic monolayer ,Phys. Rev. B ,vol.97, p.054416-1,054416-5, 2018.
- [20] R Koohkan , S Sharafi , H Shokrollahi, K Janghorban :Preparation of nanocrystalline Fe–Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites, Magnetism and Magnetic Materials, vol.320, p.1089-1094,2008.

- [21] M D Chermahini, S Sharafi, H Shokrollahi, M Zandrahimi : Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe 50 Co 50 powders prepared by mechanical alloying, *Alloys and Compounds*, vol.474, p.18-22,2009.
- [22] S Souilah, S Alleg, M Bououdina, J J Sunol, Hlil E K : Magnetic and structural properties of the nanostructured Cu50Ni50 powders, *Supercond. Nov. Magn*, vol.30, p.1927–1935, 2017.
- [23] G Herzer: Grain size dependence of coercivity and permeability in Nano crystalline ferromagnets. *IEEE Trans. Magn* ,vol.26, p.1397–1402,1990.
- [24] A Younes : Thèse doctorat en Physique Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique et évolution des propriétés magnétiques d'un alliage nanocristallin à base de (FeCo) ,2012.
- [25] P Gambardella, S Rusponi., M Veronese, S S Dhesi, C Grazioli, A Dallmeyer, H Brune : Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles, *Science*, vol.300, p.1130-1133,2003.
- [26] J Liu, M Shi, J Lu, M P Anantram : Analysis of electrical-field-dependent Dzyaloshinskii-Moriya interaction and magneto crystalline anisotropy in a two-dimensional ferromagnetic monolayer ,*Physical Review B*, vol.97, p.054416-1, 054416-5,2018.
- [27] R H Kodama, Magnetic nanomaterials , *J. Magn. Magn. Mater*, vol.200, p.359-372,1999.
- [28] J A Plascak , L E Zamora, G A P Alcazar: Ising model for disordered ferromagnetic Fe–Al alloys, *Physical Review B*, vol.61, p.3188-3191,2000.
- [29] H I Gharsallah, T Makhlof, L Escoda, J J Suñol, M Khitouni : Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline Fe-25 at% Al and Fe-25 at% Al+ 0.2 at% B alloys prepared by mechanical alloying process, *The European Physical Journal Plus*, vol.131, p.1-9,2016.

[30] Y Achour , R Bensalam., S Alleg,A Hamouda ,S Azzaza , S J joseph , G J Marc : Solid state amorphisation of a Fe-Co-Nb-B powder mixture by mechanical alloying, Annales de Chimie ,vol. 35/3 , p.169-176 ,2010.

## CONCLUSION GENERALE

Des mélanges de poudres Ti<sub>50</sub>Ni<sub>43</sub>Cu<sub>7</sub> ont été réalisées par broyage à haute énergie pour des temps de broyage allant jusqu'à 48 heures dans un broyeur planétaire de type Fritsch «Pulvérisette 7» à partir des éléments purs de nickel, cuivre et de titane.

La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de (~ 45 µm) pour le Nickel (pureté 99,99%), (~ 150 µm) µm pour le titane (pureté 99,97%) et de (~ 75 µm) pour le cuivre (pureté 99.6%). Ce mélange de poudre a été mis dans deux jarres scellées sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation.

L'évolution morphologique, microstructurale et structurale 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 comportements 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. Au début de 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, d'une phase nanocristalline β<sub>19</sub> et d'une phase amorphe.

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.

le mélange de poudres de départ se caractérise par des pics nets liés à fcc-Ni, hcp-Ti, et fcc-Cu. Lors du broyage continu, la netteté des pics est réduite accompagnée de leur élargissement. Avec la progression du broyage, le processus d'alliage se produit, comme en témoigne la disparition de certains pics liés aux poudres initiales. On observe une disparition des pics de Cu et de Ti plus rapidement que ceux de Ni qui disparaissent complètement après 24 h de broyage.

Après 48 h de broyage, on observe l'apparition de phases nanocristallines et l'existence d'une grande quantité de phase amorphe due à l'introduction d'une grande quantité de déformation de réseau.

La phase amorphe commence à se former en réalité à un stade précoce du broyage (autour de 1 h), qui se manifeste par l'apparition de halo aux angles 37–49 ° des diffractogrammes.

On observe ainsi une variation des paramètres de réseau de Ti, Ni, Cu et TiNiCu- $\beta$ 19 en fonction du temps de broyage (0–48 h). Il est à noter que le paramètre de réseau de FCC (Ni) diminue rapidement dès le début du broyage (vers 1 h) en raison de fortes déformations plastiques causée par des collisions. Celui-ci augmente après 24 h de broyage atteignant 3,5289 nm. Pour la phase martensite, qui commence à apparaître vers les 12 heures de broyage son paramètre de réseau augmente jusqu'à 24 h puis diminue par la suite.

Les mesures magnétiques démontrent un comportement ferromagnétique avec des changements significatifs de champ coercitif ( $H_c$ ), de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ).

Après 48 h de broyage, les valeurs du champ coercitif, de l'aimantation à saturation et de l'aimantation rémanente sont respectivement de l'ordre de 96,82 Oe, 0,069 emu/g et 0,176 emu/g. Les résultats de diffraction des rayons X concordent avec ces mesures, prouvant que les modifications de ces propriétés sont causées par l'apparition, en proportions de plus en plus grandes des phases martensitique nanocristalline et amorphe. Néanmoins, le pourcentage de la phase martensitique étant relativement faible nous pouvons conclure que ce changement dans les valeurs de  $M_s$  et  $M_r$  sont plus affectées par la phase amorphe. Plus le pourcentage de la phase amorphe est élevé, plus les valeurs de  $M_s$  et  $M_r$  sont faibles.

Le rapport  $M_r / M_s$  passe à 0,3250 après 24 h de broyage puis diminue jusqu'à 0,2529 après 48 h. L'augmentation observée de  $M_r / M_s$  pour le mélange de poudre Ni<sub>43</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>7</sub> après 24 h peut être associé au déplacement des parois du domaine magnétique lié à la formation de plus en plus importante d'un grand nombre de défauts différents (dislocations, joints de grains, etc.).

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.

Ceci confirmerait donc la corrélation entre la taille des particules et les caractéristiques magnétiques ainsi que l'apparition du phénomène de superparamagnétisme en dessous d'une taille critique.