

République Algérienne démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MÉMOIRE
Présenté pour Obtenir le diplôme de MAGISTÈRE
En : GÉNIE MÉCANIQUE
Spécialité : Génie des Matériaux

Par : MIMOUCHE SOFIANE

Sujet :

**ÉLABORATION ET
CARACTÉRISATION D'UN ALLIAGE À
MÉMOIRE DE FORME Cu₈₄Al₁₂Ni₄ OBTENU
PAR MECANOSYNTHESE**

Soutenu publiquement le 05/06/2011 devant le jury composé de

M ^r . K.TAIBI	Professeur à l'USTHB	Président
M ^r . AZZAZ	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M ^r . D.DAHMOUN	Maître de Conférences/A, à l'USTHB	Examineur
M ^r . S.BERGHEUL	Maître de Conférences/A, à l'Université/ BLIDA	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (LSGM) de l'université des Sciences et de la Technologie houari Boumediene de bab ezzouar.

J'adresse mes plus vifs remerciements au directeur du laboratoire (LSGM), Pr M. Azzaz qui est à l'origine de ce sujet de mémoire. Merci de m'avoir encadré toutes ces années du point de vue expérimental et théorique tout en me laissant m'exprimer très librement sur le sujet.

Je lui suis particulièrement reconnaissant du temps consacré à l'encadrement de ce travail, les nombreux conseils qu'il m'a prodigués. Qu'il trouve ici un témoignage de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur le président de jury M^r Kamel Taibi, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Que M^r D. Dahmoune Maître de conférences à l'université Houari Boumediene, et M^r S. Bergheul Maître de conférences à l'université Blida trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce mémoire.

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord mes parents qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement et mes sœurs ainsi que mes frères et leurs épouses. N'oublions pas non plus leur aide quand durant mes études je rencontrais des difficultés. Je leur dois en partie ce que je suis aujourd'hui.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes du laboratoire (Malik, Sofiane, Warda, Mohamed, Djamel, Wahiba, Zoheir, Nabila, Wassila,...) ainsi qu'aux étudiants de passage au laboratoire qui ont contribué pleinement par leur sympathie. Leur disponibilité a créé un cadre de travail extrêmement agréable dont je garderai un excellent souvenir.

SOMMAIRE

Listes des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Symboles

Introduction générale

Chapitre I Étude Bibliographique

I- Les alliages à mémoire de forme (AMF).....	12
I-1 Introduction.....	12
I-2 Définitions	12
I-3 La transformation martensitique.....	13
I-3.1 Définition.....	13
I-3.2 Représentation cristallographique de la transformation	14
I-3.3 Aspect thermodynamique de la transformation martensitique	16
I-4. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme.....	17
I-4.1 Effet mémoire de forme simple sens.....	17
I-4.2 Effet mémoire de forme réversible ou double sens	18
I-4.3 Pseudoélasticité.....	19
I-5 Familles d'alliages à mémoire de forme.....	21
I-5.1 Les alliages Ti-Ni.....	21
I-5.2 Alliage à base de fer	24
I-5.3 Alliage à base de cuivre	26
I-5.3.1 le binaire Cu-Al.....	26
I-5.3.2 Le système Cu-Zn-Al.....	32
I-5.3.3 Le système Cu-Al- Be	34
I-5.3.4 Le système Cu-Al- Ni	35
I-5.4 Propriétés des alliages à mémoire de forme classique	37
I-5.5 Applications des AMF.....	39
I-5.5.1 Applications utilisant l'effet mémoire simple sens.....	40
I-5.5.2 Applications utilisant l'effet mémoire double sens assisté	42
I-5.5.3 Applications utilisant la pseudoélasticité	42

I-6 Les matériaux nanostructurés.....	44
I-6.1 Introduction.....	44
I-6.2 Les nanomatériaux	44
I-6.3 Classification des nanomatériaux.....	45
I-6.4 Les propriétés des nanomatériaux.....	47
I-6.5 Élaboration des nanomatériaux	49
I-6.5.1 Élaboration par voie physique.....	49
I-6.5.2 Élaboration par voie chimique.....	50
I-6.5.3 Élaboration par voie mécanique	52
I-6.5.3.1 La mécanosynthèse.....	52
I-6.5.3.2 Le broyage.....	53
I-6.5.3.3 Facteurs affectant la mécanosynthèse	55
I-6.5.3.4 Mécanisme de broyage d'alliages et de composés	62
I-6.5.3.5 Les types de mélanges	64
I-6.5.3.6 Mécanisme de formation des nanostructures	64
I-7 Conclusion	65

Chapitre II Techniques de Synthèse et de Caractérisation

II.1.1 Élaboration.....	66
II.1.1.1 Élaboration par fusion	66
II.1.1.2 Traitements thermiques	68
II.1.1.3 Élaboration par mécanosynthèse	69
II.1.1.3.1. Préparation des échantillons	69
II.1.1.3.2. La nature et le choix du matériau	69
II.1.1.3.3. Le broyeur utilisé	69
II.1.1.3.4. Les jarres et les billes utilisées	70
II.1.1.3.5. Atmosphère de broyage	71
II.1.1.3.6. Paramètres du broyage.....	71
II.1.1.3.7. La Synthèse du composé ternaire $\text{Cu}_{84} \text{Al}_{12} \text{Ni}_4$	72
II.1.1.3.8. consolidation du matériau.....	72
II.2 Techniques de caractérisations	74
II.2.1. Microscopie optique.....	74

II.2.2. Microscopie électronique a balayage	74
II.2.2.1 Introduction	74
II.2.2.2 Principe	74
II.2.2.3- Fonctionnement du microscope a balayage.....	78
II.2.2.4 Caractéristiques du MEB	80
II.2.3. Diffraction des rayons X.....	81
II.2.3.1. Principe.....	81
II.2.3.2. Effet de taille et microdéformations.....	83
II.2.3.3. Dispositif expérimental.....	83
II.2.3.4. Réalisation d'un diffractogramme	84
II.2.4. Analyse thermique différentielle (ATD).....	88
II.2.4.1 Introduction.....	88
II.2.4.2 Méthode	88
II.2.4.3 Appareillage.....	89
II.2.4.4 Dispositif expérimental	89

Chapitre III Caractérisation et Interprétation des Résultats

III.1 Synthèse et étude de l'alliage granulaire $Cu_{84}Al_{12}Ni_4$	91
III.1.2 Évolution de la morphologie de la poudre $Cu_{84}Al_{12}Ni_4$ durant le broyage.....	91
III.2 Évolution structurale de la poudre $Cu_{84}Al_{12}Ni_4$ durant le broyage.....	95
III.3 Étude microstructurale de la structure d'équilibre	100
III.4 Étude microstructurale de la structure de trempe.....	103
III 5 Séquence de transformation dans les alliages $Cu_{84}Al_{12}Ni_4$ de la poudre broyée.....	106
Conclusion et perspectives.....	121

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 : Schéma de l'effet mémoire de forme (Norme Française 1991)
- Figure I-2 : Représentation schématique du relief de surface et du plan d'habitat entre les phases
- Figure I-3 classification des transformations martensitiques displactives
- Figure I-4 : Changement de repère dans le réseau cubique centré
- Figure I-5 : Diagramme d'état. Mise en évidence de l'évolution des températures de transition de phase en fonction de la contrainte et de la température.
- Figure I-6 : Effet mémoire de forme simple sens. Schéma de la température et de la contrainte en fonction de déformation d'un échantillon NiTi
- Figure I-7 : Effet mémoire de forme double sens ou réversible. Schéma de la déformation de transformation en fonction de la température de l'échantillon
- Figure I-8 : Schéma de l'effet caoutchoutique
- Figure I-9 : Schéma de l'effet superélastique
- Figure I-10 : Mailles élémentaires du Ti-50%at Ni. B2 est la structure de la phase austénitique
- Figure I-11 : diagramme Ti-Ni
- Figure I-12 : Les trois vecteurs de faute d'empilement possibles pour transformer un plan compact de type B en un plan de type C
- Figure I-13 : Classification de la famille des alliages à base cuivre
- Figure I-14 : Diagramme binaire Cu-Al
- Figure I-15 Diagramme métastable (- - -) superposé au diagramme stable (—) du système binaire Cu-Al, partie riche en cuivre
- Figure I-16 : micrographie optique du Cu-13.65wt. %Al -3.3wt. %Ni
- Figure I-17 : Représentation atomique des structures
- Figure I-18 : Diagramme du système ternaire Cu-Zn-Al
- Figure I-19 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 0,47% en poids de Be
- Figure I-20 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni, (..diagramme métastable)
- Figure I-21 : Exemple de fil utilisé en orthodontie
- Figure I-22 : capot de sprinkler.
- Figure I-23: Manchon Raychem en Ti-Ni.
- Figure I-24: Agrafes d'ostéosynthèse en Ti-Ni.
- Figure I-25: Exemples de stents en Ti-Ni.

Figure I-26 : Valve de sécurité pour robinet mitigeur.

Figure I-27 : (a) fils utilisés pour le redressement des dents (b) exemple d'outils endodontiques (foreuse en Ti-Ni).

Figure I-28 : Écarteur en Ti-Ni

Figure I-29 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité

Figure I-30 : Représentation schématique d'une nanostructure 3D,

Figure I-31 : Variation de la dureté en fonction de $d^{-1/2}$ pour les alliages de Fe, Nb₃Sn, Ti-₂₄Al-₁₁Nb, γ -TiAl, et Ni₃Al

Figure I-32 : Dépôt chimique en phase vapeur

Figure I-33 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits

Figure I-34 : Le broyeur de type attriteur

Figure I-35 : Schéma du broyeur vibratoire vertical

Figure I-36 : Le broyeur agitateur

Figure I-37 : Schéma du broyeur planétaire

Figure I-38 : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement.

Figure I-39 : Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles

Figure I-40 : Évolution de la poudre élémentaire durant le broyage

Figure II-1 : four à électrode de type Edmund buhler

Figure II-2 : Lame produite après laminage

Figure II-3 : Broyeur planétaire type RETSCH PM400

Figure II-4 : Présentation schématique du mouvement du plateau et les jarres.

Figure II-5 : Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage

Figure II-6 : Boîte à gants

Figure II-7 : Schéma récapitulatif sur les différentes étapes du broyage

Figure II-8 : Presse hydraulique (CARLZEISS-JENA)

Figure II-9 : Matrice pour le pastillage

Figure II-10: Mise en forme des poudres broyées par compactage

Figure II-11: représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Figure II-12: Répartition des particules émises sous l'impact du faisceau (Poire de diffusion).

Figure II-13 : Distribution des énergies émis par l'échantillon

Figure II-14 : Schéma représentatif des organes essentiels d'un MEB

Figure II-15 : Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X

Figure II-16 : Diffractogramme X d'une poudre de cuivre

Figure II-17 : Photographies du diffractomètre Philips x'pert et de son goniomètre

Figure II-18 : porte échantillon

Figure II-19 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien d'après

Figure II-20 : Schéma du principe de mesure ATD

Figure III-1 : Morphologie des poudres initiales de Cu, AL et de Ni observées au MEB

Figure III-2 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 10 h de broyage.

Figure III-3 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 20 h de broyage

Figure III-4 : Analyse d'une particule de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ par EDX après 20h de broyage

Figure III-5 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 30 h de broyage.

Figure III-6 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 40 h de broyage

Figure III-7 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$:(A)- 50 h de broyage, (B)- 60 h de broyage

Figure III-8 : Analyse moyenne de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ par EDX après 60h de broyage

Figure III-9 : Diffractogramme des poudres du mélange $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ pour différents temps de broyage

Figure III-10 : Tracé de la droite de pseudo Voigt pour différents temps de broyage

Figure III-11 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction du temps de broyage

Figure III-12 : Évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

Figure III-13 : Micrographie de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après laminage a chaud

Figure III-14 : Micrographie électronique à balayage de la structure d'équilibre de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Figure III-15 : Thermogramme de chauffage de la structure d'équilibre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Figure III-16 : Micrographie optique de la structure hors équilibre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Figure III-17 : Thermogramme de chauffage de la structure Hors équilibre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Figure III-18 : Thermogramme de chauffage de la poudre initiale

Figure III-19 : Thermogramme de chauffage après 10 h de broyage

Figure III-20 : Thermogramme de chauffage après 30h de broyage

Figure III-21 : Thermogramme de chauffage après 60h de broyage

Figure III-22 : Thermogramme de l'alliage CuAlNi

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Caractéristiques des martensites des alliages à base cuivre.

Tableau I-2 : Caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre dans les alliages Cu-Al-Ni.

Tableau I-3 : propriétés des alliages à mémoire de forme classiques.

Tableau I-4 : Élargissement de l'application de la mécanosynthèse.

Tableau I-5 : L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet.

Tableau I-6 : Comparaison entre les grandeurs caractéristiques des différents broyeurs

Tableau II-1 : Conditions de broyage des poudres du $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Tableau III-1. Points de transformation de réaction mesurés lors d'un traitement en ATD à 10 °C/min

LISTE DES SYMBOLES

M_s : Température de formation de la première plaquette de martensite

M_f : Température de fin de transformation

A_s : Température pour laquelle commence à disparaître la première plaquette de martensite

A_r : Température où toute la martensite est transformée

σ : Contrainte appliquée,

T₀ : La température d'équilibre thermodynamique de la transformation,

ρ : Masse volumique,

ΔH : L'enthalpie massique de transformation,

ε^t : Déformation de transformation.

β : Phase d'équilibre austénitique mère, malléable Cubique centrée désordonnée

α : Phase d'équilibre, malléable Cubique à face centrée

γ₂ : Phase d'équilibre, dure et fragile Cubique complexe

α₂ : Phase d'équilibre Cubique à face centrée ordonnée

β₁ : Phase hors équilibre austénitique intermédiaire Cubique centrée ordonnée

β' : Phase hors équilibre Orthorhombique (**9R**)

β'1 : Phase hors équilibre Orthorhombique (**18R**)

γ'1 : Phase hors équilibre Hexagonale (**2H**)

H : La dureté.

σ₀, H₀, k : Constantes.

d : Taille des grains.

F : Énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements

σ_n : Contrainte normale d'impact

ρ_b : Densité de la bille.

v_1 : Vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier, ~ 5800 m/s)

v_b : Vitesse de la bille.

Δt : Temps d'application de l'énergie F, et vaut $2D_b/v_1$,

D_b : diamètre de la bille.

I : Intensité de broyage

M_b : Masse de la bille,

M_p : Masse de la poudre

V_{max} : Vitesse de la bille lors de l'impact

f : Fréquence des chocs.

Ω : Vitesse angulaire du plateau tournant

ω : Vitesse de rotation de la jarre sur elle-même.

E_f : Énergie cinétique de friction

E_c : Énergie cinétique de choc

V_t : Vitesse tangentielle

V_n : Vitesse normale

d : Taille des grains.

t : Temps de broyage.

d_{hkl} : Distance réticulaire des plans d'indice (h, k, l)

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde

Cfc : Cubique faces centrées

β : Largeur intégrale dans le réseau réel, exprimée en radian

β^* : Largeur intégrale dans le réseau réciproque, exprimée nm^{-1}

ε : Pente

H : Largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ

erf : Fonction d'erreur complexe

η : Proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages à mémoire de forme, le plus souvent notés AMF, présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire de forme double sens, ces deux dernières étant probablement les plus connues. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermo-élastique dans l'état solide du matériau appelée, transformation martensitique. Les alliages à mémoire de forme ont donc suscité une forte inspiration et de nombreuses applications industrielles ont été développées dans divers secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique et le biomédical. Quelques unes des applications touchant un large public ont plus particulièrement marqué les esprits, ce sont : les montures de lunettes, les fils dentaires et les agrafes chirurgicales. Nonobstant, l'intérêt pour les AMF tant sur le plan scientifique qu'industriel présente une évolution en dents de scie depuis plus d'une trentaine d'années. Ceci peut s'expliquer par le coût élevé et une maîtrise technologique souvent délicate de ces matériaux. Depuis une dizaine d'années, un nouveau domaine d'application s'est ouvert aux AMF, il s'agit des microsystèmes. Un microsysteme est un micro dispositif intégrant à la fois une électronique de commande et un mécanisme. Il est capable de capter des informations, de les identifier, de les analyser et de les transmettre en agissant sur son environnement. De nombreuses applications ont été industrialisées, les accéléromètres pour airbags, les têtes d'impression pour imprimantes à jet d'encre, les têtes de lecture/écriture pour disques durs. Le choix d'un alliage à mémoire de forme base cuivre permet de disposer de matériaux polycristallins présentant des tailles de grains importantes. Cela autorise la réalisation d'une analyse locale des contraintes grain par grain tout en conservant des moyens d'analyses relativement classiques. Le présent travail a pour but d'étudier le comportement structural de ces alliages.

Le premier chapitre de cette étude comporte une étude bibliographique sur les familles d'alliages à mémoire de forme. Il rappelle également les caractéristiques générales de la transformation martensitique et celles des alliages à mémoire de forme de type CuAl, TiNi. Cette partie est consacrée aussi à une étude détaillée des différentes propriétés des matériaux nanostructurés et leurs mode d'élaboration.

Les procédures expérimentales d'élaboration, de traitement thermique et de caractérisation de l'alliage CuAlNi comportant l'analyse thermique différentielle (ATD), la microscopie optique et électronique à balayage, l'analyse par diffraction des rayons X en température et à l'ambiante sont présentées dans la seconde partie de cette étude.

Quant à la partie résultats, elle concerne d'une part le système CuAlNi élaboré par fusion et d'autre part les poudres obtenues par broyage mécanique.

En fin une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Bibliographie

- Alliages à mémoire de forme
- Matériaux nanostructurés

I- Les alliages à mémoire de forme (AMF)

Historiquement, les AMF sont découverts par hasard en 1938 (Perkins 1975) ; mais les premières études ont été réalisées en 1962 (Buehler et Wiley 1965). Les recherches débutèrent sérieusement cette année-là sur des NiTiNOL (Nickel Titane Naval Ordnance Laboratory). Puis en 1969 est apparue la première application industrielle avec l'utilisation de manchons en alliage TiNi pour raccorder des tuyauteries hydrauliques sur des chasseurs F14. Il existe de nombreux alliages que l'on peut actuellement classer pour l'essentiel en trois grandes familles : Les alliages à base de Ti-Ni (TiNiCu, TiNiFe, TiNiAl), Les alliages à base de Cu (CuZnAl, CuAlNi, CuAlBe), Les alliages à base de Fe (FePt, FeMnSi,).

I-1 Introduction

Ce chapitre donne des informations générales sur les alliages à mémoire de forme et leur comportement. Il est nécessaire de développer des nouveaux matériaux susceptibles de remplir des fonctions de plus en plus complexes. Pour cela on a effectué des recherches sur les matériaux adaptatifs ou intelligents. Ces nouveaux matériaux ont des fonctions et des capacités spéciales par rapport aux matériaux traditionnels [1].

Un phénomène physique est observé dans ces alliages, nommé effet à mémoire de forme (EMF). Ces alliages sont généralement faciles à déformer de façon apparemment plastique à une température relativement basse, et peuvent récupérer totalement leur forme initiale par simple chauffage (EMF). Cette déformation réversible peut atteindre 8 à 10 % pour les monocristaux et 3 à 5% pour les polycristaux [2]

I-2 Définitions

Les propriétés des effets mémoire de forme se manifestent sous certaines conditions, qui peuvent entraîner quelques difficultés, du point de vue des analyses de phénomène, ainsi que pour les applications industrielles. La norme française NF A 51-080 a donné une uniformisation d'un certain nombre de définitions des termes les plus couramment utilisés dans le domaine des alliages à mémoire de forme. La norme définit la propriété distinctive de ces alliages comme : "un alliage métallique possède une mémoire de forme si, après déformation permanente à basse température, il retrouve sa forme initiale par simple chauffage". La mention « déformation permanente » fait allusion à une

déformation plastique lorsqu'un métal ou alliage classique est soumis à une contrainte supérieure à sa limite d'élasticité. Dans le cas des alliages à mémoire, cette déformation « pseudo permanente » disparaît pendant le chauffage. Cette capacité particulière est due à l'existence d'une transformation de phase réversible entre « les domaines à haute et basse température ». La transformation responsable de cet effet et de ces propriétés thermomécaniques est la transformation martensitique.

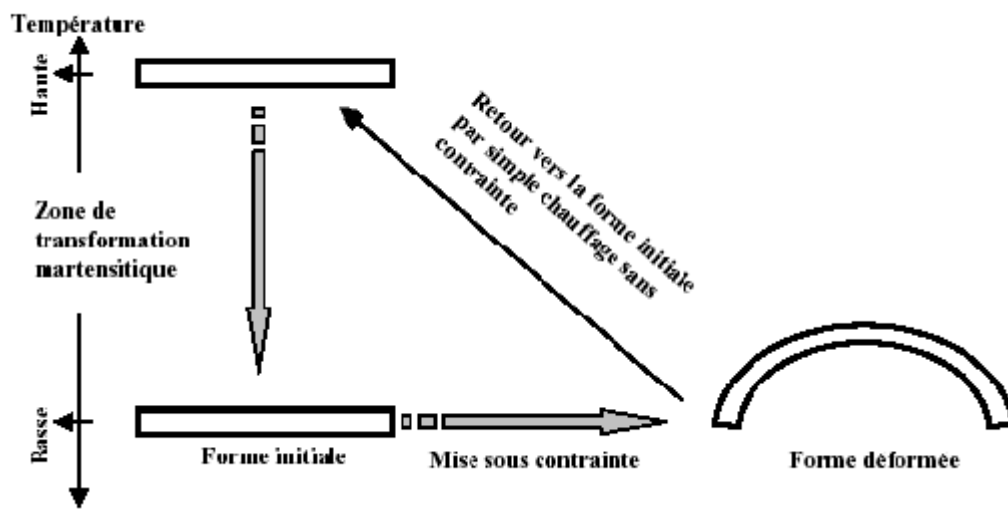


Figure I-1 : Schéma de l'effet mémoire de forme (Norme Française 1991) [1].

I-3 La transformation martensitique

La martensite doit son nom au métallurgiste allemand Adolphe MARTENS. Par la suite, les termes de martensite et de transformation martensitique ont été étendus à d'autres alliages, ainsi qu'à des matériaux non métalliques. Cette transformation constitue un changement de phase particulier à l'état solide qui est à l'origine des propriétés remarquables des alliages dits à mémoire de forme.

I-3.1 Définition

La transformation martensitique est une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique [3], constituée essentiellement par un cisaillement. D'autre part, lorsque la transformation a lieu, il apparaît, aux surfaces libres, des reliefs de surfaces Figure I-2, qui sont dus à l'existence d'une déformation de transformation. La martensite apparaît par plaquettes, qui croissent de façon quasi-instantanée à travers le matériau [4]. La transformation se déroule à l'état solide et sans diffusion atomique.

Au cours de la transformation, les déplacements des atomes sont inférieurs à une distance interatomique. Il n'y a pas de changement de composition chimique entre les phases.

Le changement de structure cristalline entre la phase mère et la phase produite engendre une déformation homogène de la maille cristalline, qui peut être effectuée par la distorsion du réseau.

La transformation martensitique a lieu par germination et croissance, dans un intervalle de température où coexistent les phases austénitique et martensitique. Les deux phases sont nettement différenciées au cours de la transformation par la présence des interfaces (austénite/martensite) [5].

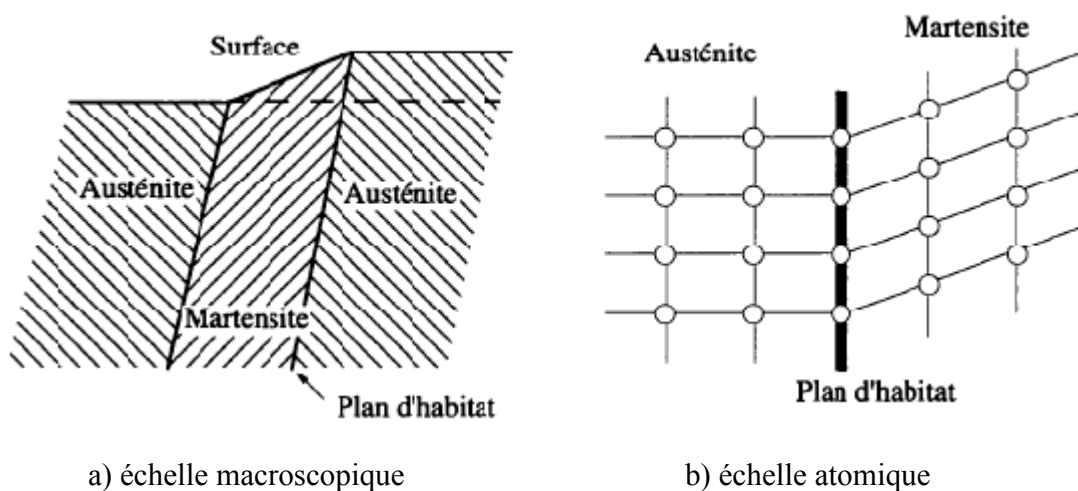


Figure I-2 : Représentation schématique du relief de surface et du plan d'habitat entre les phases austénitique et martensitique. a) échelle macroscopique, b) échelle atomique [4]

I-3.2 Représentation cristallographique de la transformation

C'est un changement de structure cristallographique obtenu principalement par des cisaillements et par de petits changements des paramètres de maille.

Dans le cas des alliages Cu-Al-Be et Cu-Zn-Al, les cisaillements se font parallèlement à un plan de la famille $\{110\}$ et dans une direction de la famille $\langle 110 \rangle$. Pour bien visualiser la transformation martensitique, après un changement de repère, on la représente dans le plan (100) car il est perpendiculaire au plan de cisaillement.

Le schéma de la Figure I-3 présente la classification des transitions displactives proposé par Cohen et al.

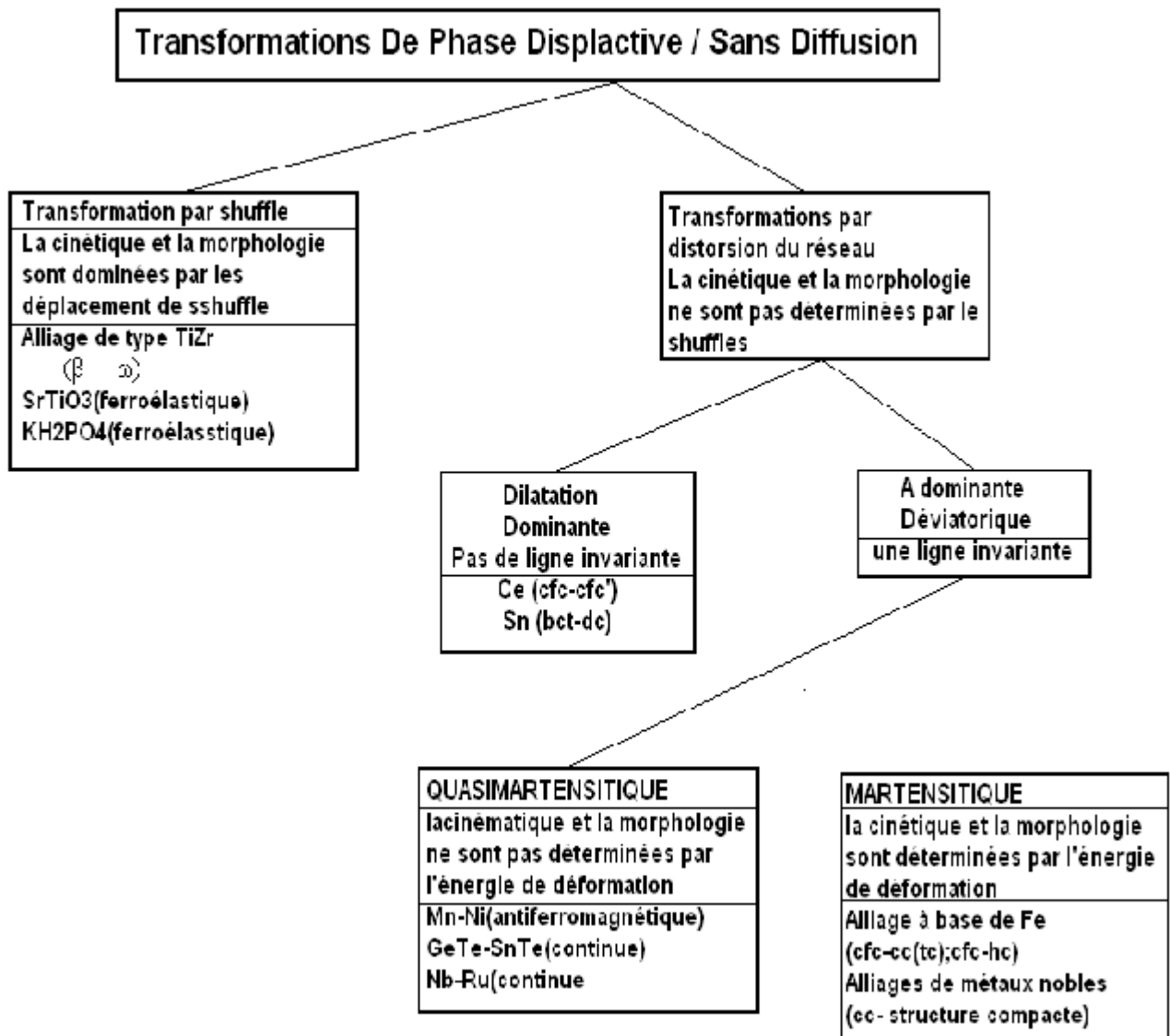


Figure I-3 Classification des transformations martensitique displactives [4].

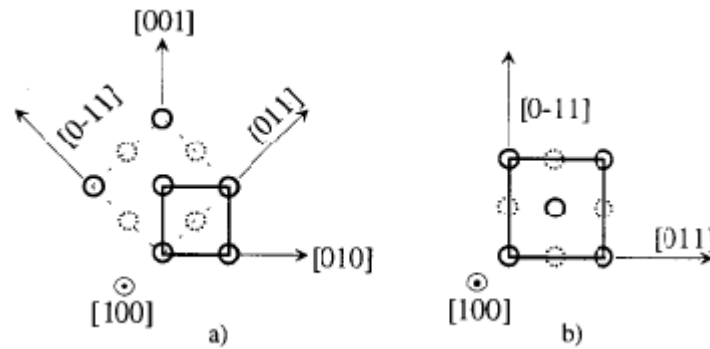


Figure I-4 : Changement de repère dans le réseau cubique centré

La Figure I-4 représente les deux mailles possibles de l'austénite : la maille cubique centrée (a) et la maille quadratique obtenue après un changement de repère (b) [6].

I-3.3 Aspect thermodynamique de la transformation martensitique

La transformation martensitique peut être caractérisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [7]. Quatre températures caractéristiques sont ainsi mises en évidence Figure I-5. La transformation de phase austénite-martensite au cours du refroidissement débute à une température M_s , qui désigne la température de formation de la première plaquette de martensite au sein de la phase austénite. Cette transformation s'achève à une température M_f . Les plaquettes de martensite qui se forment au sein des différents grains sont autoaccommodantes c'est-à-dire que la déformation macroscopique de l'échantillon est nulle. Au réchauffement, la transformation est caractérisée par une température de début de transformation inverse A_s pour laquelle commence à disparaître la première plaquette de martensite et une température A_f où toute la martensite est transformée.

La transformation martensitique peut aussi être induite sous l'action d'une contrainte externe. Les températures caractéristiques M_s , M_f , A_s , A_f seront décalées, sous l'effet de cette contrainte extérieure suivant la loi de Clausius-Clapeyron [8] :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \rho \frac{\Delta H}{\varepsilon^t \cdot T_0} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

σ : La contrainte appliquée.

T_0 : La température d'équilibre thermodynamique de la transformation.

ρ : La masse volumique.

ΔH : L'enthalpie massique de transformation.

ε^t : La déformation de transformation.

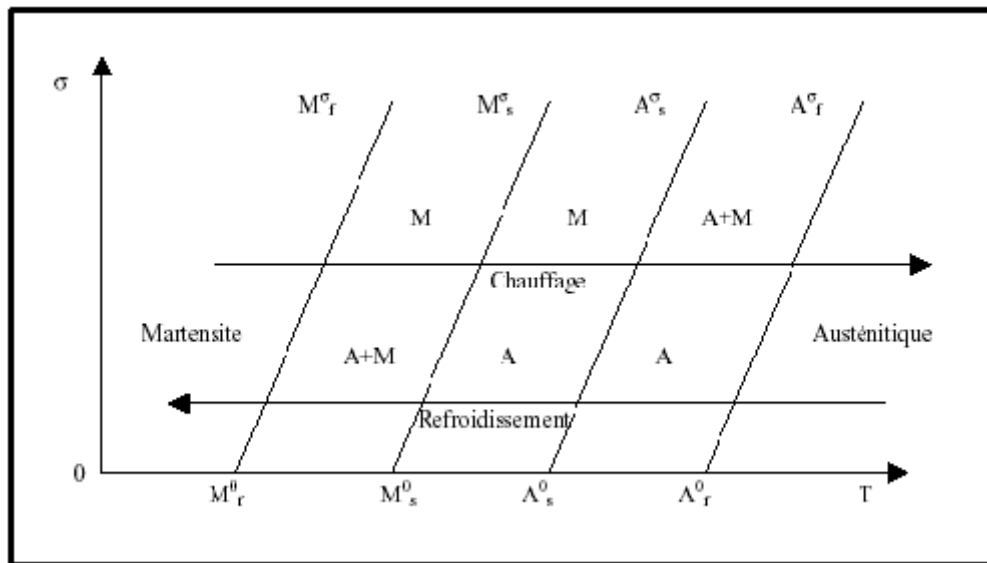


Figure I-5 : Diagramme d'état. Mise en évidence de l'évolution des températures de transition de phase en fonction de la contrainte et de la température pour la transformation $A \rightarrow M$ [8].

I-4. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

Dans le cadre des alliages à mémoire de forme s'observent plusieurs propriétés thermodynamiques, qualifiées « *d'effets* ». Ces effets sont liés à la transformation martensitique et dépendent de certaines conditions : phase initiale (ou température), contrainte appliquée, déformation et mécanismes de stabilisation. Normalement, ces propriétés sont classifiées en deux groupes : l'effet mémoire de forme et la pseudoélasticité [9]. Le premier est constitué par : l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire de forme double sens ou réversible. La pseudoélasticité comporte les effets caoutchoutique et superélastique. Ces différents phénomènes sont décrits dans les sections suivantes.

I-4.1. Effet mémoire de forme simple sens

Cet effet correspond à la définition donnée dans la section 1.1 pour les alliages à mémoire de forme. Il s'effectue en quatre étapes Figure I-6 :

- 1- L'échantillon est initialement refroidi à température inférieure à M_F . La transformation martensitique est réalisée par autoaccommodation des variantes, sans changement de forme par rapport à la phase de haute température.
- 2- L'échantillon est déformé à basse température. L'effet d'une contrainte sur l'échantillon martensitique donne lieu à un processus de réorientation des variantes de martensite. Dans ce mécanisme, la déformation observée est le résultat du déplacement des interfaces martensite/martensite.

La croissance de certaines variantes favorables à la déformation dans le sens de la contrainte s'effectue au détriment d'autres variantes.

3- L'échantillon martensitique orienté par contrainte reste déformé après la décharge.

4- Lorsque l'échantillon est chauffé, la martensite orientée se retransforme en austénite à une température $T > A_F$, retrouvant sa forme initiale.

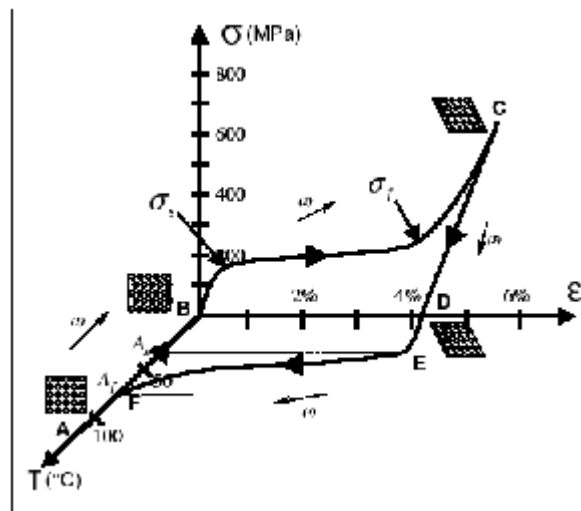


Figure I-6 : Effet mémoire de forme simple sens. Schéma de la température et de la contrainte en fonction de la déformation d'un échantillon NiTi [10].

I-4.2. Effet mémoire de forme réversible ou double sens

Cet effet correspond à un changement de forme spontané et réversible au cours de la transformation martensitique induite thermiquement, sans application de sollicitation externe Figure I-7. Ce comportement s'obtient après un traitement thermomécanique appelé traitement « D'éducation » [11]. Consiste normalement en la répétition de cycles thermique sous contrainte statique entre les températures de transformation critiques. Pendant le traitement, la déformation spontanée est produite par germination préférentielle de certaines variantes de martensite. Après l'éducation, l'échantillon a mémorisé une forme à basse température et autre forme à haute température. Il existe plusieurs types de traitement « d'éducation », cycles thermiques sous contrainte, stabilisation de la martensite induite par contrainte et cycles de déformation en phase austénitique [13].

Tous ces traitements entraînent l'introduction de défauts au sein de l'alliage produisant un champ de contraintes internes. Ces contraintes orientent les variantes qui se forment lors du refroidissement, sans l'aide d'une sollicitation extérieure (germination et croissance de variantes de martensite préférentielles ou orientées).

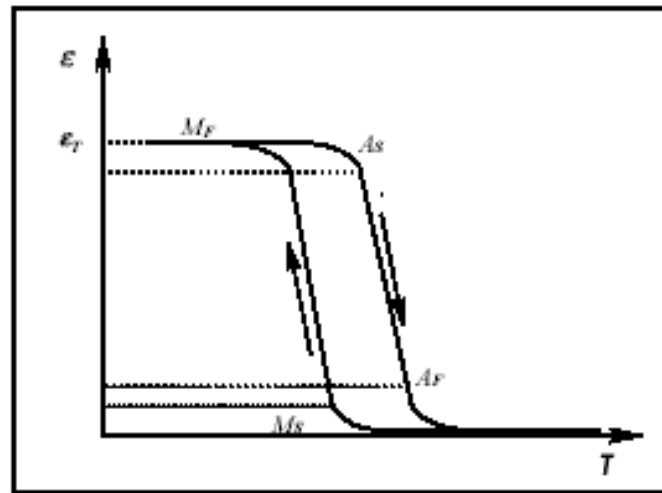


Figure I-7 : Effet mémoire de forme double sens ou réversible. Schéma de la déformation de transformation en fonction de la température de l'échantillon [12].

I-4.3. Pseudoélasticité

La pseudoélasticité est divisée en deux effets qui correspondent à la déformation des phases martensitique (effet caoutchoutique) ou austénitique (superélasticité).

I-4.3.1. Effet caoutchoutique

La Figure I-8 présente cette propriété obtenue lors d'une sollicitation isotherme en phase martensitique. Dans un premier temps, la martensite d'autoaccommodation est déformée par déplacement des interfaces entre les variantes, comme dans le cas de l'effet mémoire simple (étape 1-2). Au retrait de la contrainte, la déformation présente une partie réversible par retour en arrière partiel des interfaces, et une partie résiduelle due à stabilisation de la martensite orientée (étape 2-3). On observe que la partie réversible de la déformation est supérieure à un retour purement élastique. L'application d'un cycle de contrainte (étape 3-2-3) résulte dans un comportement réversible (ou caoutchoutique). Cette réversibilité est observée principalement après le vieillissement de l'échantillon en phase martensitique. L'origine de ce mécanisme n'est pas encore clairement élucidée, malgré les nombreux travaux sur le sujet [14,15].

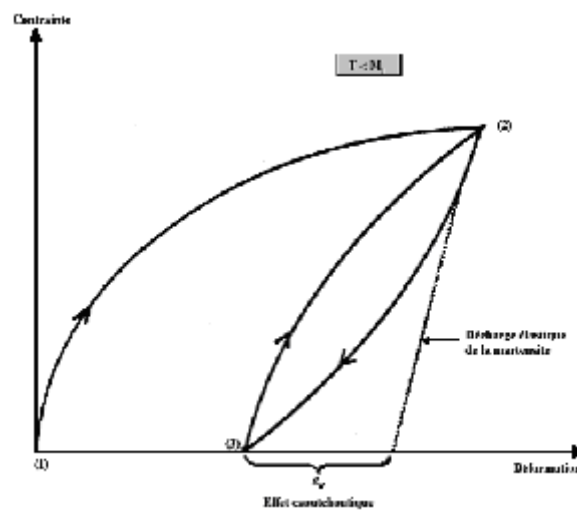


Figure I-8 : Schéma de l'effet caoutchoutique [2].

I-4.3.2. Superélasticité

La transformation martensitique thermoélastique peut être induite par une variation de température ou par application d'une contrainte externe. Dans le premier cas, la phase martensitique devient stable avec la diminution de température ($T < M_F$). Dans le second cas, la transformation a lieu à températures supérieures A_F , dans l'intervalle de température où la phase austénitique est stable. La contrainte provoque une augmentation des températures de transformation critiques.

Ceci s'explique par la caractéristique de la transformation qui est accompagnée d'un cisaillement macroscopique [5].

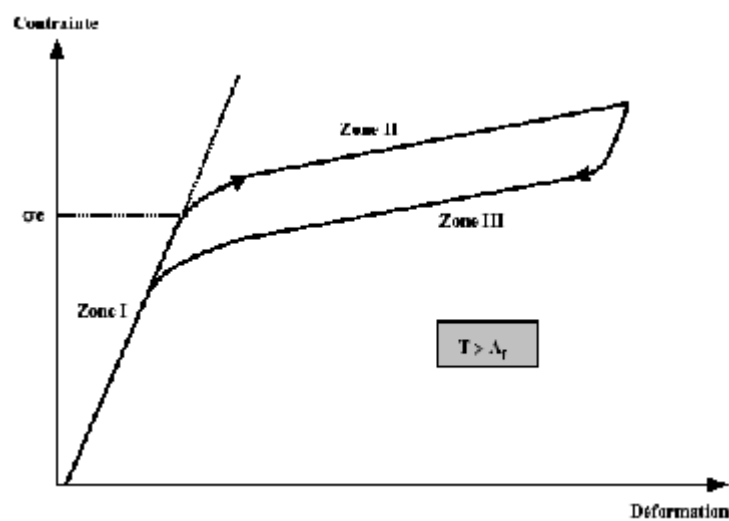


Figure I-9 : Schéma de l'effet superélastique [2].

On observe trois zones particulières :

Zone I : déformation élastique de l'austénite (état austénite),

Zone II : formation de martensite induite par la contrainte à partir de contrainte critique (σ_c) : effet superélastique (état martensite + austénite)

Zone III : retour "pseudoélastique" de la déformation avec hystérésis par disparition de la martensite formée [2].

I- 5 Familles d'alliages à mémoire de forme

Les propriétés de mémoire de forme peuvent apparaître dans plusieurs alliages avec des structures cristallographiques diverses. Les alliages sont classés selon la nature des phases austénitique et martensitique : alliages à composés intermétalliques de structure austénitique cubique centré, métaux et alliages présentant formes allotropiques (Co et ses alliages, Ti et Fe₃Pt).

et les alliages à transition cubique \Rightarrow tétragonal (alliages à base In et à base MnCu).

Dans ce travail, nous nous intéressons aux alliages du premier groupe. Ces alliages présentent les meilleures performances en termes de propriétés thermoélastiques, et les plus utilisés dans applications technologiques. Ils sont divisés en familles en fonction de la composition chimique : base cuivre, base fer, Au-Cd, Ag-Cd et Ti-Ni.

II-5.1 les alliages Ti-Ni

En général, les alliages à mémoire de forme Ti-Ni utilisés ont la composition équiatomique (50%at. Ti-50%at. Ni), qui possède dans sa phase austénitique la structure cubique B2 (type CsCl). On peut obtenir cette structure par un empilement des plans (1,1,0) déplacés d'une couche à l'autre par un vecteur d'une longueur égale à la demi-diagonale de la face de la maille élémentaire. Dans la structure à l'état martensitique ce déplacement vaut $\pm 1/3$ de la même diagonale mais ne suit pas exactement sa direction [15].

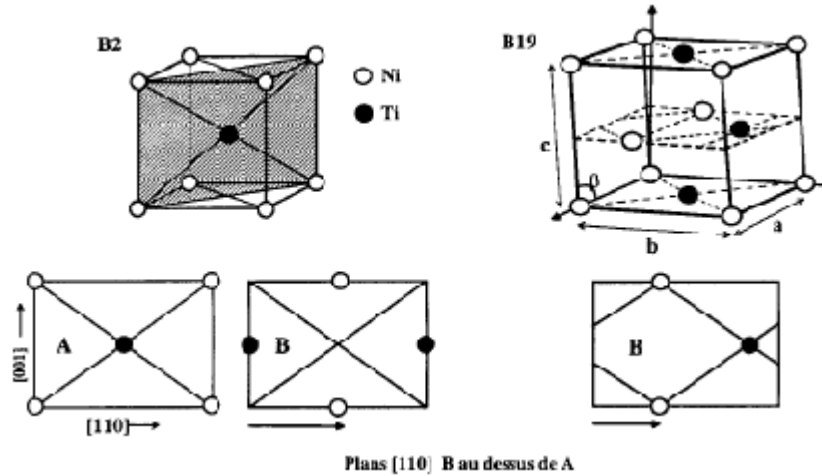


Figure I-10 : Mailles élémentaires du Ti-50%at Ni. B2 est la structure de la phase Austénitique ($a = 0.301 \text{ nm}$) et B19 la structure de la phase martensitique ($a = 0.288, b = 0.412, c = 0.462 \text{ nm } \beta = 96.8^\circ$) [1].

I-5.1.1 Diagramme d'équilibre et structures

Le diagramme d'équilibre binaire de l'alliage TiNi est représenté sur la figure I-11. On observe un domaine d'existence de la phase TiNi relativement étroit, au voisinage de la composition équiatomique. La phase haute température β du TiNi est de type CC B2 alors que la martensite est monoclinique. A la vue du diagramme d'équilibre, on constate qu'une trempe n'est pas nécessaire pour une composition de 50% Ti -50% Ni puisque la phase β-TiNi est stable jusqu'à la température ambiante.

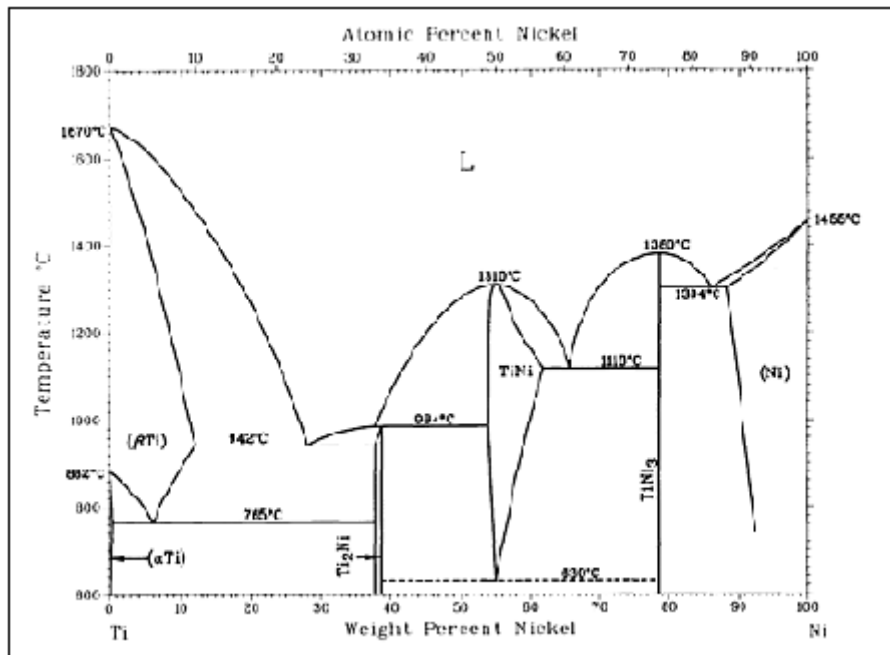


Figure I-11 : diagramme Ti-Ni [17].

Données cristallographiques [17].

Phase	Composition, wt% Ni	Pearson symbol	Space group
(β_{Ti})	0 to 12	<i>cF2</i>	$Im\bar{3}m$
(α_{Ti})	0 to 0.3	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$
$L_{12}^{(a)}$	~ 10	<i>hP3</i>	$P6/mmm$ or $P\bar{3}m1$
Ti ₂ N	33.0	<i>cF96</i>	$Fd\bar{3}m$
TiNi ^(b)	~ 54 to 58	<i>mP4</i>	$P2_1/m$

(a) metastable

TiNi	54.6 to 62	<i>cP2</i>	$Pm\bar{3}m$
$\gamma^{TiNi_3^{(a)}}$	~ 77	<i>hR21</i>	$R\bar{3}m$
TiNi ₃	79	<i>hP16</i>	$P6_3/mmc$
$\gamma^{TiNi_3^{(a)}}$	~ 86 to 90	<i>cP4</i>	$Pm\bar{3}m$
(Ni)	88.4 to 100	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$

On utilise également des Ti-Ni-X (X=Al, Fe, Cu, etc).

I-5.1.2 Influence des éléments d'addition

Influence du fer en substitution au nickel (alliage type Ti₅₀Ni_{50-x}Fe_x) L'adjonction de fer a pour effet d'abaisser la température Ms de façon très sensible, par exemple 3 % en atomes de fer abaissent la température Ms à -80 °C. On constate également que la transformation se produit en deux étapes : β – phase R – martensite. La phase intermédiaire appelée phase R se produit à température nettement plus élevée dans ce cas (vers 0 °C). L'hystérésis de cette phase R est beaucoup plus faible que celle de la martensite : 2 à 5 °C contre 30 à 40 °C. Il faut remarquer que cette phase R est aussi observée dans le cas de l'alliage Ti-Ni sur-stœchiométrique en nickel ou déformé plastiquement.

I-5.1.3 Influence du cuivre en substitution au nickel

Le cuivre influe assez peu sur la température de transformation martensitique, par contre il diminue l'hystérésis qui devient de l'ordre de 20 °C par adjonction de 10 % en cuivre. De plus, la transformation est plus nette et l'on n'observe pas de phase R intermédiaire.

I-5.1.4 Influence d'autres éléments

Beaucoup d'éléments abaissent les points de transformation mais peu permettent de les augmenter. Le zirconium et l'hafnium en substitution au titane permettent, lorsque la concentration est assez forte (> 10 %), des augmentations significatives des températures de transformation (Ms jusqu'à 200 °C). Cependant, cela s'accompagne d'une grande fragilité qui, pour le moment, n'est pas maîtrisée par l'élaboration par métallurgie classique [4].

Les alliages TiNi sont pleins d'avenir pour des applications dans plusieurs secteurs industriels. Cette potentialité est liée à la combinaison de leurs excellentes propriétés.

En effet, les alliages Ti-Ni possèdent des propriétés intéressantes par rapport à d'autres alliages à mémoire de forme. Ses principaux atouts sont les suivants :

- Une bonne tenue mécanique,
- Un bon comportement thermomécanique, (jusqu'à 8% de déformation réversible)
- Une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 600°C et résistance à la corrosion [2].

Mais également grâce à leur bio-compatibilité. Actuellement, ces alliages font l'objet de nombreux travaux et développements dans les domaines de l'aérospatiale, de la robotique et du biomédical [5].

I-5.2 Alliage à base de fer

Des alliages à base fer sont susceptibles de présenter l'effet mémoire de forme grâce à différentes transformations martensitiques : transformation de structure cubique à faces centrées (c.f.c.) en cubique ou quadratique centrée comme dans Fe₃Pt ordonné ou dans le Fe-Ni-Co-Ti vieilli en austénite ; transformation de structure c.f.c. en quadratique faces centrées ; transformation de structure c.f.c. en hexagonale compacte (phase ε) comme dans Fe-Mn-Si. Les deux premières mettent en jeu des éléments au coût prohibitif (Pt, Pd) ou n'ont pas de propriétés mémoire intéressantes. La dernière catégorie a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à de relativement bonnes propriétés de mémoire de forme associées à un prix d'alliage assez bas et la possibilité de bonne résistance à la corrosion par adjonction d'autres éléments d'alliage (Ni, Cr).

Fe-Mn-Si-(Ni-Cr) :

Ce type d'alliage diffère notablement des alliages à mémoire de forme classiques vus précédemment : la cristallographie est distincte et la transformation n'est pas de nature thermoélastique (l'hystérésis est de l'ordre de 100 à 200 °C). De plus, par opposition avec les alliages classiques, la transformation est extrêmement sensible à la microstructure de l'alliage (histoire thermomécanique). La transformation de structure c.f.c. (austénite) en hexagonale compacte h.c. (martensite) résulte de la formation d'une faute d'empilement tous les deux plans compacts, ce qui transforme l'empilement ABCABC... du système c.f.c. en ABABAB... du système h.c. Chaque faute d'empilement peut se faire suivant trois directions possibles dans le plan compact figure I-12 : si les trois types de faute se produisent en proportion identique, aucune déformation homogène n'en résulte ; c'est ce qui se produit essentiellement lorsque la transformation est provoquée par refroidissement. Si un seul type de faute se produit, une déformation homogène n'en résulte ; c'est ce qui se produit essentiellement lorsque la transformation est provoquée par refroidissement. Si un seul type de faute se produit, une déformation homogène de

l'ordre de 35 % en découle ; ce cas se produit lorsque la transformation est induite par contrainte. La

notion de variante n'est donc pas aussi claire que pour les alliages à mémoire de forme (A.M.F.) classiques. Il semble notamment que la martensite une fois formée ne peut se réorienter ; la mise en évidence de l'effet mémoire se fait donc de la façon suivante :

- l'échantillon à l'état austénitique est soumis à une contrainte juste au-dessus de la température M_s ce qui induit de la martensite orientée ;

- du fait de l'hystérésis importante, cette martensite reste lorsque la contrainte cesse, conduisant à

- le chauffage au-dessus de A_f restitue tout ou partie de la forme initiale.

L'effet mémoire peut atteindre 3 à 4 % pour un polycristal mais il s'accompagne presque toujours de déformation irréversible et surtout dépend fortement de l'histoire thermomécanique. En particulier, les cycles déformation-réversion améliorent fortement le rapport déformation mémoire

(récupérée) sur déformation irréversible. Ce type d'alliage est un bon candidat pour les applications de fixation ou manchonnage pour lesquelles la forte hystérésis est plutôt un avantage ; par contre, l'utilisation comme activateur est pratiquement exclue [4].

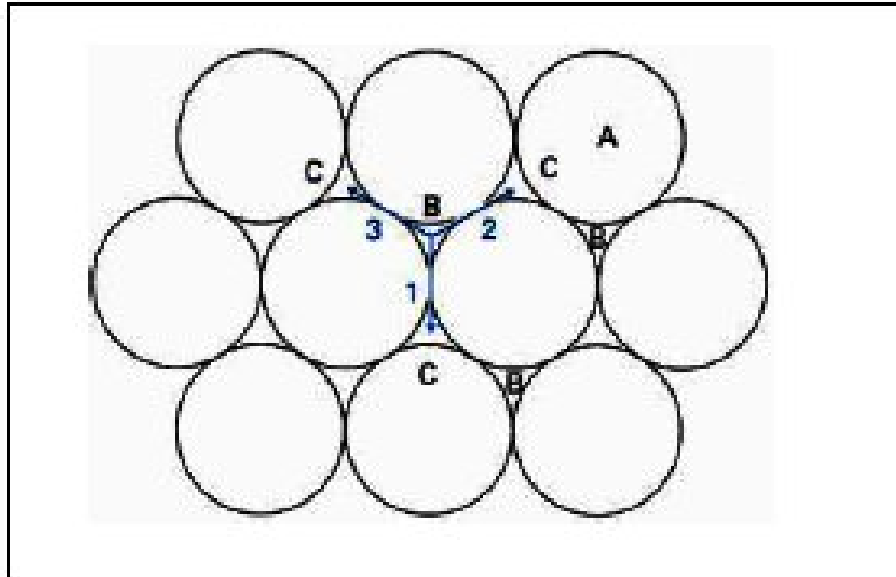


Figure I-12 : Les trois vecteurs de faute d'empilement possibles pour transformer un plan compact de type B en un plan de type C [4].

I-5.3 Alliage à base de cuivre

Le principal avantage des alliages à base de cuivre et le facteur économique. La relation coût/bénéfice rend ces alliages très compétitifs pour des applications industrielles de l'effet mémoire de forme. La Figure I-13 présente une classification des alliages à base cuivre par rapport aux systèmes binaires.

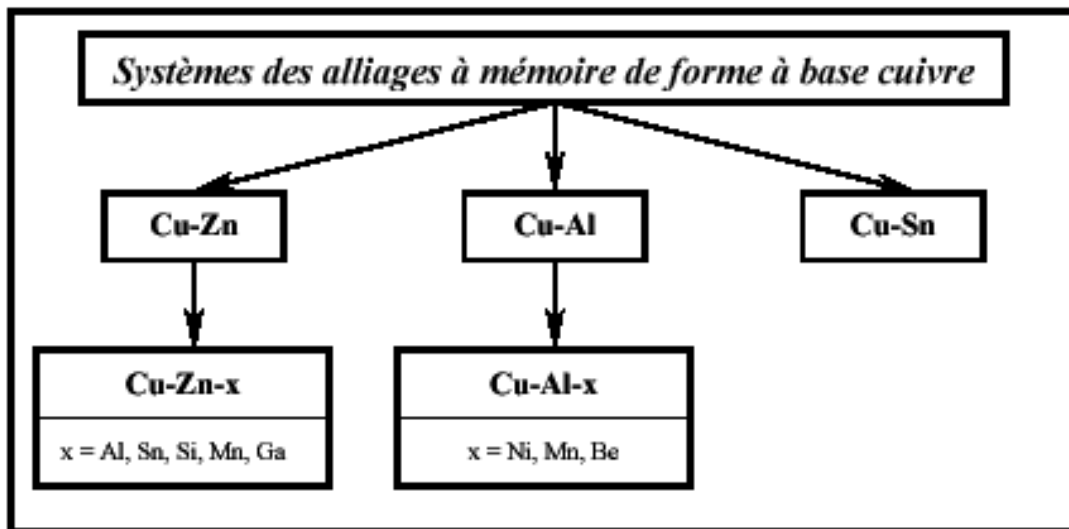


Figure I-13 : Classification de la famille des alliages à base cuivre [5].

Indiquons, par ailleurs que le système Cu-Sn est le moins utilisé du fait de sa faible résistance aux vieillissements à températures modérées, et le caractère moins thermoélastique de sa transformation.

I-5.3.1 le binaire Cu-Al

Le diagramme d'équilibre Cuivre-Aluminium Figure I-14, dans sa partie riche en cuivre présente un domaine de stabilité en forme de "V" comportant la structure monophasée β . La forme du domaine aura pour conséquence une restriction des compositions pour lesquelles les alliages ont cette structure monophasée à température élevée.

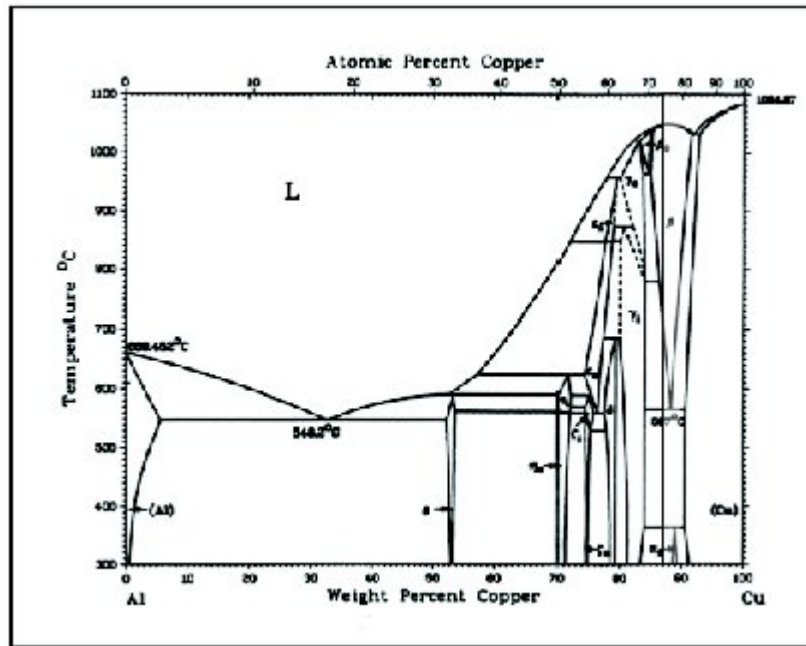


Figure I-14 : Diagramme binaire Cu-Al [17].

Données cristallographiques [17].

Phase	Composition, wt% Cu	Pearson symbol	Space group
(A.)	0 to 5.65	cF4	$Fm\bar{3}m$
θ	52.5 to 53.7	tI12	$I4/mcm$
η_1	70.0 to 72.2	aP16 or oC16	$Pbam$ or $Cmnm$
η_2	70.0 to 72.1	mC20	$C2/m$
ζ_1	74.4 to 77.8	hP42	$P6/mmm$
ζ_2	74.4 to 75.2	(a)	...
ϵ_1	77.5 to 79.4	(b)	...
ϵ_2	72.2 to 78.7	hP4	$P6_3/mmc$
δ	77.4 to 78.2	(c)	$R\bar{3}m$
γ_0	77.8 to 84	(d)	...
γ_1	79.7 to 84	aP52	$P\bar{4}3m$
β_0	83.1 to 84.7	(e)	...
β	85.0 to 91.5	cI2	$Im\bar{3}m$
α_2	88.5 to 89	(e)	...
(Cu)	90.6 to 100	cF2	$Fm\bar{3}m$
Metastable phases			
θ'	...	tPC	...
β'	...	aF15	$Fm\bar{3}m$
Al_3Cu_2	61 to 70	hP5	$P3m1$

I-5.3.1.1 Les phases d'équilibre

Les alliages AMF à base Cu-Al se trouvent dans un domaine assez restreint en composition. En pratique, la teneur en Al dans l'alliage est comprise entre 11 et 14 % masse. D'après le diagramme d'équilibre (figure II-5), quatre phases d'équilibre sont susceptibles de se former dans ce domaine : β , α , γ_2 , α_2 , d'une manière générale. La phase β : considérée comme phase mère car elle dissout tous les éléments d'alliage dans un domaine de composition en forme de V. Sa structure est cubique centrée désordonnée : les atomes de cuivre et d'aluminium occupent alors aléatoirement les sites du réseau. Elle est beaucoup plus malléable que la martensite qu'elle engendre après trempe, et elle permet les déformations nécessaires à la mise en forme de l'alliage. A haute température, sa structure est du type A_2 . Après un refroidissement, elle subit une transition d'ordre des premiers voisins pour avoir un ordre de type B_2 (cubique simple) avec pour paramètre de [18]

maille $a = 2,91\text{\AA}$. Un nouveau refroidissement, produira en principe un ordre de type DO_3 ($a = 5,82\text{\AA}$) de maille cubique à face centrée. La stœchiométrie de cette phase est soumise à plusieurs controverses. En effet L.Leach [19] a étudié cette phase dans le système binaire Cu-Al et a trouvé que la phase β devrait avoir une stœchiométrie de type $AlCu_4$ et non pas $AlCu_3$ comme utilisé communément dans la littérature. Ces travaux ont été récemment confirmés par d'autres chercheurs [20] lors de l'étude des phases d'équilibre.

- **La phase α** : Elle peut se former soit par décomposition de la phase β , soit directement au refroidissement à partir de la phase liquide pour de faibles teneurs en aluminium moins de 9.4% pds (environ 20at%). forment une solution solide α , de structure cubique à faces centrées, qui est malléable à froid, dont les applications sont relativement récentes et encore très limitées. Ces alliages ont de bonnes propriétés mécaniques, ils sont ductiles et tenaces, et ils ont une bonne résistance à l'usure et à la fatigue. Grâce à la formation en surface, d'une couche d'alumine, ils résistent bien à la corrosion en atmosphères industrielles et marines. Parmi les utilisations de ces alliages (qui contiennent de 5 à 8% d'aluminium) citons : les condenseurs, les échangeurs de chaleur, les organes de pompes, les pièces de quincaillerie de marine, etc. La résistance de ces alliages croissant régulièrement avec la teneur en aluminium, celle-ci est généralement choisie aussi élevée qu'on le peut sans risquer de voir apparaître par trempe une structure diphasée [21].

- **La phase γ_2** : De composition stœchiométrique Cu_9Al_4 , se caractérise par une structure cubique complexe, de paramètre cristallin égal à $8,707\text{\AA}$ [22,23]. Cette phase est dure (fragile).

Elle confère à l'alliage des propriétés mécaniques peu intéressantes. Sa précipitation a pour origine l'instabilité thermique de la phase β aux températures supérieures à 220 °C [24,25].

- **La phase α_2** : A la température de 363°C, une transformation péritectique a lieu entre les phases α et γ_2 pour former la phase α_2 . Le diagramme d'équilibre ainsi défini n'est valable que pour des vitesses de refroidissement très lentes. Si la transformation eutectique nécessite une vitesse de refroidissement inférieure à 2°C/min, la transformation péritectique (10,8-11,8% en poids d'aluminium) n'est observable qu'après des recuits de plusieurs mois [26]. La structure de cette phase est cubique à face centrée ordonnée avec un paramètre de maille de 3,678 Å.

I-5.3.1.2 Les phases hors équilibre

Si le refroidissement est suffisamment rapide, les transformations prévues par le diagramme d'équilibre ne sont plus observées. La phase mère β désordonnée passe à un état ordonné dénommée β_1 , à une température inférieure à la température du palier eutectique avant de se transformer en martensite.

La trempe de la phase mère β conduit selon la teneur en aluminium à différents types de martensite Figure I-15. Pour une teneur inférieure à 10% en poids d'aluminium, nous aurons la formation de la martensite de type β' , issue directement de la phase β . Elle correspond à un empilement de plans de type compact suivant la séquence : ABC BCA CAB ; A, B et C désignant les trois positions possibles des plans compacts ; d'où l'appellation de 9R.

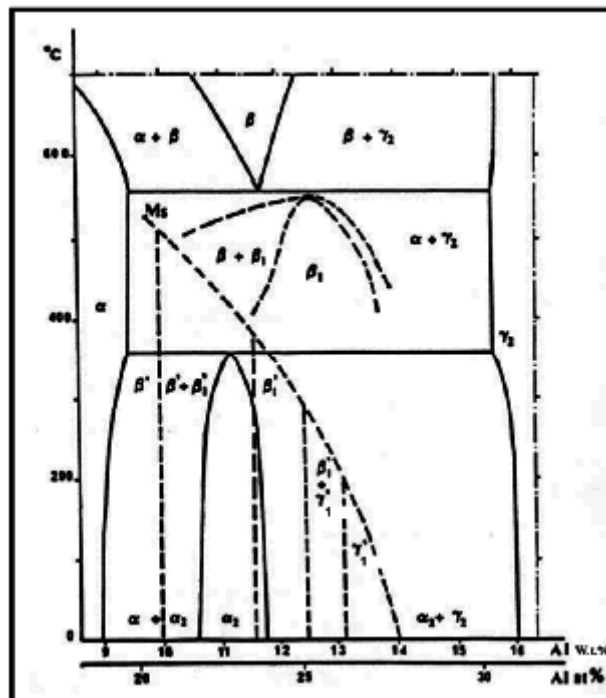


Figure I-15 Diagramme métastable (- - -) superposé au diagramme stable (—) du système binaire Cu-Al, partie riche en cuivre [27].

Les différentes phases qui peuvent exister sont :

Les phases d'équilibre

α : solution solide de substitution d'atomes d'aluminium dans une matrice cubique à faces centrées de cuivre. Le paramètre de maille est fonction du pourcentage d'aluminium. Il est proche de 3,6Å,

γ_2 : structure cubique complexe à 52 atomes par maille,

β : phase haute température, de structure cubique centrée désordonnée,

α_2 : structure proche du cubique à faces centrées. C'est une structure ordonnée avec des parois d'antiphase périodiques.

Les phases métastables

β_1 : structure cubique centrée ordonnée, forme ordonnée de la phase β ,

β' : martensite désordonnée M9R obtenue par trempe de la phase β . Elle est constituée d'un empilement de 9 plans compacts,

β_1' : martensite désordonnée M18R obtenue par trempe de la phase β_1 . Sa structure est la même que celle de la martensite β' mais elle est ordonnée ; c'est un empilement de 18 plans compacts,

γ' : martensite de structure hexagonale compacte [6].

Pour des teneurs comprises entre 10 et 11,6% en poids d'aluminium nous aurons la présence de β' + β_1' . Issue de β désordonnée et β_1 ordonnée. La martensite β_1' est identique à β' du point de vue géométrique concernant la position des atomes, elle n'en diffère que par leur nature. La mise en ordre de la phase mère $\beta \rightarrow \beta_1$ est héritée dans la martensite. Il ressort alors que l'on doit distinguer six types de plans compacts AA' BB' CC'. La séquence devient AB'C B'CA CA'B A'BC' BC'A C'AB' ; la description la plus courante du réseau correspondant se fait par une symétrie orthorhombique 18R.

De 11,6 à 12,5% en poids d'aluminium nous aurons β_1' issue de β_1 . La présence du mélange de martensite ($\beta_1' + \gamma_1'$) est obtenue pour les teneurs comprises entre 12,5% à 13,2% en poids d'aluminium. La martensite γ_1' est caractérisée par un comportement moins thermoélastique (plus forte hystérésis, apparition de saccades). Sa structure dite 2H est un empilement de type AB AB hexagonal compact Figure I-16.

Notons par ailleurs, qu'il existe des martensites induites sous contraintes. Ainsi, γ_1' est susceptible d'évoluer si on lui applique une contrainte. Elle se transformera alors en martensite β_1' .

Pour des teneurs comprises entre 13,2 et 14 % en poids d'aluminium, nous aurons la martensite γ_1' .

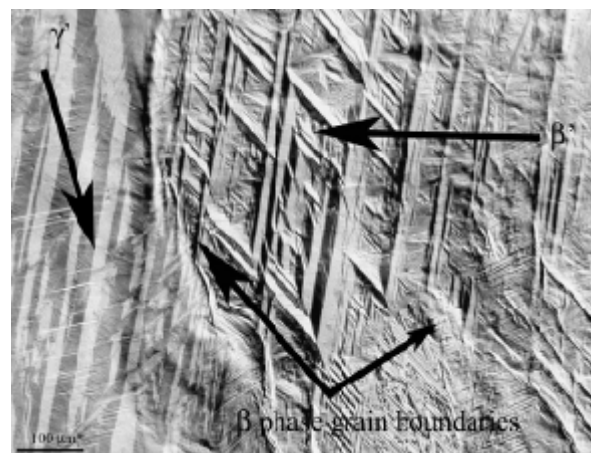


Figure I-16 : micrographie optique du Cu-13.65wt. %Al-3.3wt. %Ni [28]

Les différents types de martensite sont classifiés en α' , β' et γ' . Les représentations structurales des types de martensites sont présentées sur la Figure II-8, et leurs principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1.1. La nomenclature de Ramsdell classe les martensites en fonction de la structure et de la périodicité des plans compacts (exemple : 3R, 9R). Lorsque la martensite est transformée à partir de phase β ordonnée DO_3 ou $L2_1$, la périodicité des fautes des empilements des différentes martensites sont doublées (exemple : 6R, 18R). De plus, les martensites α' et γ' présentent une microstructure maclée intérieurement. Les structures β' peuvent aussi présenter une distorsion orthorhombique de quelques degrés (monoclinique), donc elles sont identifiées par M9R ou M18R [29]

Tableau I-1 : Caractéristiques des martensites des alliages à base cuivre [5].

Type de Martensite	Composition (e/a)	Structure	Phase Mère	Nomenclature	
		Empilement		Conv.	Ramsdell
α'	< 1,42	CFC	B2	α'_2	3R
		ABC	DO_3	α'_1	6R
			$L2_1$	α'_3	6R
β'	$1,42 > e/a < 1,50$	Orthorhombique	B2	β'_2	9R
		ABCBCACAB	DO_3	β'_1	18R
			$L2_1$	β'_3	18R
γ'	> 1,50	Hexagonal	B2	γ'_2	2H
		AB	DO_3	γ'_1	4H
			$L2_1$	γ'_3	4H

I-5.3.1.3 Effet de l'addition d'un troisième élément

L'addition d'un troisième élément dans le système binaire aura pour effet la modification de la phase β ordonnée. L'ordre DO_3 parfait ne peut exister en toute rigueur pour la stœchiométrie de cette phase. Pour un excès d'Al, les positions Cu ont un faible pourcentage statistique d'occupation Al, alors que pour un excès de Cu ce sont les positions Al qui ont un faible pourcentage statistique d'occupation Cu. L'ajout d'un troisième élément $X = (Ni, Be)$ permettrait, en principe, un ordre DO_3 pour des compositions proches de $(Cu-X)_3 - Al$ où on ne distinguera pas les atomes Cu et X, ceci pour des pourcentage en X faibles. Dans le cas où X est plus important, on pourrait obtenir un ordre proche de celui de Eusler dont la stœchiométrie est Cu_2AlX , donc de structure ordonnée de type $L2_1$ [30].

Rappelons que la différence entre les deux ordres DO_3 et $L2_1$ réside essentiellement dans la nature des atomes en présence Figure I.17.

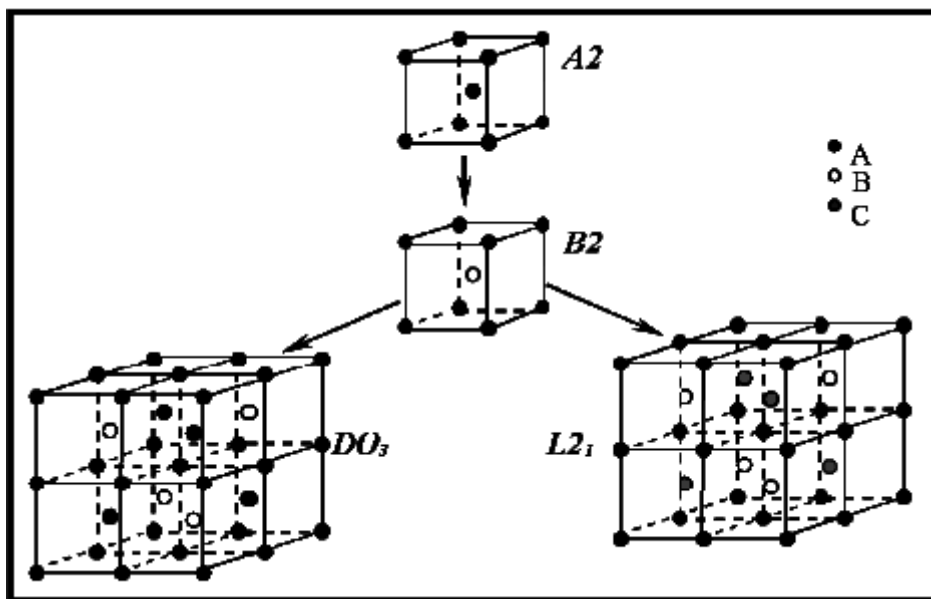


Figure I-17 : Représentation atomique des structures [5].

I-5.3.2 Le système Cu-Zn-Al

Les alliages du système binaire Cu-Zn possèdent des propriétés mécaniques relativement bonnes. La transformation martensitique dans ce système s'opère à très basse température ($< -100^\circ C$). L'addition d'un troisième élément chimique entraîne d'importants changements de la température M_s .

L'adjonction d'aluminium entraîne l'élargissement et le décalage de la phase β vers les basses concentrations en zinc Figure I-18. Dans la littérature ils existent plusieurs expressions pour déterminer de la température de transformation en fonction de la composition, par exemple [31] :

$$M_S = 2318 - 171 \%Al - 61,9 \%Zn \quad (\text{II.1})$$

Où M_S est la température de transformation en °C, Al et Zn sont les pourcentages en poids pondéraux. Ces équations sont des formules empiriques, dont la marge d'erreur est relativement importante ($\Delta \%Zn \approx 60^\circ\text{C}$ du M_S) [5].

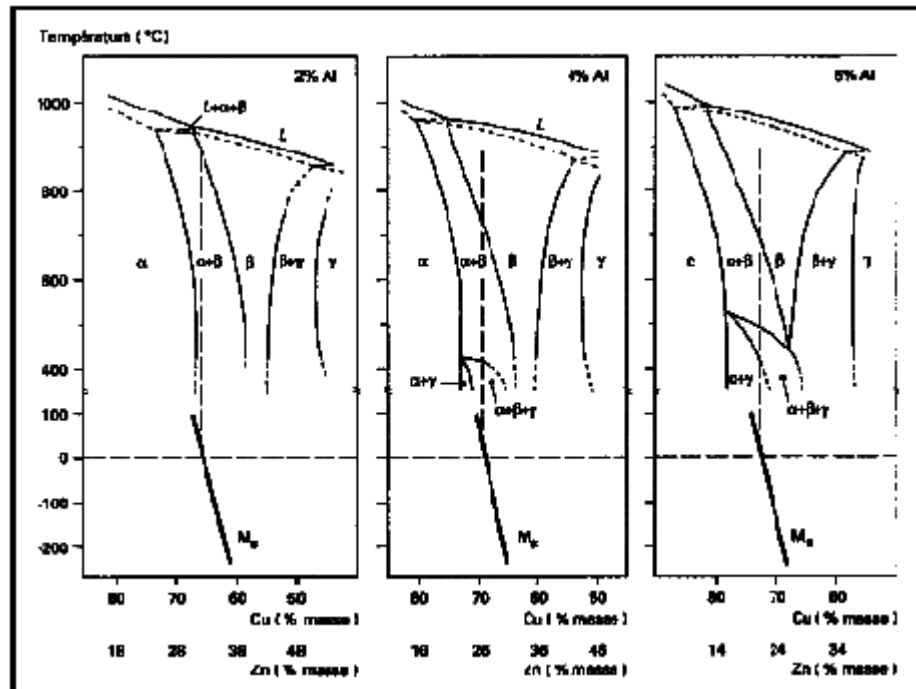


Figure I-18 : Diagramme du système ternaire Cu-Zn-Al [5].

La phase β de l'alliage Cu-Zn est susceptible de se transformer en martensite, mais seulement pour des conditions limites. La phase β métastable est alors difficile à obtenir même par trempe violente. L'adjonction d'aluminium rend la situation plus favorable comme l'indique la figure I-18 qui représente des coupes du diagramme Cu-Zn-Al avec les températures M_S de la phase β métastable. Et qui montre également comment varie la température M_S avec la composition (les températures M_f , A_s , A_f varient de façon parallèle) : on constate une variation très marquée qui permet de choisir la zone de température de l'effet mémoire. Cette variation pose cependant un problème lorsque l'on désire une température M_S précise car elle suppose une grande précision sur les concentrations atomiques.

Pour la fabrication d'un objet, se pose également le problème de la mise en forme. La phase β est peu malléable vers la température ambiante ou bien se transforme de façon réversible en martensite (effet superélastique). Il faut donc mettre en forme cette phase β à haute température de l'ordre de 600-700 °C. Cependant, on peut aussi mettre en forme à température ambiante certains alliages après un traitement thermique judicieusement choisi. Par exemple, si l'on prend un alliage Cu-Zn-Al à 4 % Al

ayant un M_s de 0 °C, un recuit à 500 °C produira un mélange de phases $\alpha + \beta$ (environ 50 %-50 %). La phase α est malléable et la phase β a changé de composition, de telle sorte qu'elle ne se transforme plus en martensite. Ce mélange est suffisamment ductile pour servir à la fabrication d'objets (ressorts par exemple) qui seront ensuite portés à haute température pour obtenir par trempe la phase β métastable à l'ambiante. Les alliages usuels ont une composition massique en aluminium comprise entre 4 et 8 %, la martensite est alors de type 9R ce qui donne une bonne réversibilité de la transformation martensitique : hystérésis de l'ordre de 5 à 15 °C. Pour des compositions en aluminium plus importantes, la martensite devient 2H et la réversibilité est moins bonne. Au-delà de 5 à 6 % en aluminium il n'est pas possible de mettre en forme à la température ambiante, il faut donc opérer entre 600 et 700 °C [4].

I-5.3.3 Le système Cu-Al- Be

L'ajout de béryllium à l'alliage Cu-Al permet de faire passer le point de transformation martensitique M_s de l'alliage Cu-Al de 350 °C à -200 °C Sans pratiquement modifier ses autres propriétés. On peut ainsi obtenir de l'austénite (métastable) à température ambiante. La température de transformation martensitique en fonction de la composition est donnée par la relation suivante [32] :

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 1245 - 71 \% \text{Al} - 893 \% \text{Be} \quad (\% \text{ massique}) \quad (\text{II.2})$$

Où: (%Al) et (%Be) sont les pourcentages en poids de l'aluminium et du béryllium respectivement.

On constate que le pourcentage de béryllium a une très grande influence sur le point M_s . L'addition de 0,5% Be à l'alliage Cu-Al contenant 12 % d'Al fait varier M_s de +394 °C à -53,5°C [33].

Cet alliage offre donc la possibilité d'obtenir un très bas point M_s (-200 °C par exemple) tout en ayant une bonne tenue en température. Il est moins sensible que le Cu-Zn-Al au phénomène de stabilisation de la martensite [6]. Et contrairement à l'effet du Ni, le domaine de la phase β ne change pas en composition Figure I-19.

Finalement, la nature de la transformation $\beta \rightarrow$ martensite n'est pas affectée, comme dans le cas de l'alliage Cu-Al-Ni.

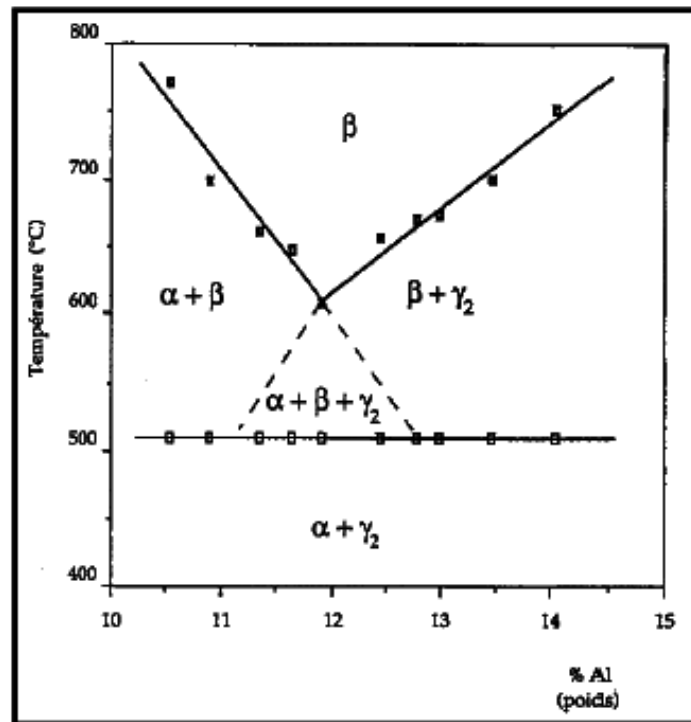


Figure I-19 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 0,47% en poids de Be [5].

I-5.3.4 Le système Cu-Al- Ni

Les alliages AMF du type Cu-Al-Ni ont pour caractéristique d'avoir des points de transformation situés à des températures relativement élevées (supérieures à 200 °C) ; en outre, il est possible de modifier ces températures (en optimisant la composition de l'alliage) dans un intervalle de température assez large (150 °C environ). L'addition de nickel (en quantité inférieure à 5 % mass.) dans les alliages Cu-Al agit essentiellement sur la composition de l'eutectoïde en accroissant sa teneur en aluminium.

Un alliage Cu-Al-Ni, de composition eutectoïde, se comporte de manière très similaire à celle de l'eutectoïde (Cu-Al). En effet, un refroidissement suffisamment lent depuis la phase β (stable à haute température) entraîne, d'abord la formation - vers 560 °C - d'un mélange eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$) ; puis - vers 360 °C - devrait se développer une transformation peritectoïde ($\alpha + \gamma_2 \rightarrow \alpha_2$). D'autre part, lorsque la vitesse de refroidissement devient suffisamment rapide,

Deux évolutions sont observées à partir de la phase β : vers 530 °C, la phase β désordonnée se transforme en phase β_1 ordonnée ; puis, en poursuivant le refroidissement, cette dernière phase se transforme en martensite dès que la température M_s est atteinte Figure I-20.

Suivant la composition, deux martensites peuvent se former, respectivement désignées par β'_1 et γ'_1

Les caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre sont regroupées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre dans les alliages Cu-Al-Ni

phase	structure	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0 (nm)	remarques
β	c.c. désordonnée (A2)	0,2917			12,5 % Al
α	c.f.c. désordonnée	0,361 - 0,366			0 - 9 % Al
γ_2	cubique complexe	0,8699			Cu_9Al_4 composé intermétallique
α_2	c.f.c. ordonnée	0,3678			10,8 - 11,8 % Al
β_1	cubique ordonnée (DO3)	0,5996			L'ordre s'établit en deux étapes (B2 puis L2 ₁)
β'_1	orthorhombique ordonnée (18R)	0,4194	0,5194	3,819	martensite avec défauts internes
γ'_1	orthorhombique ordonnées (2H)	0,4389	0,5342	0,4224	Cu - 13,7 % Al - 4 % Ni
β'_2	structure type CsCl (B2)	0,289			composé intermétallique NiAl

La structure de trempe est essentiellement du type β'_1 , lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 14 % mass. La martensite γ'_1 ne peut se former que pour des teneurs en aluminium supérieures à 14 % mass. Notons, par ailleurs, que la structure γ'_1 est susceptible d'évoluer si on lui applique une contrainte. En effet, la martensite γ'_1 se transforme alors en une structure notée β''_1 (18R2) proche de celle de β'_1 . Par contre, si une contrainte est appliquée à la phase β_1 (contenant plus de 14 % Al) au dessus de M_s , on observe une transformation du type $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$.

Le caractère de thermo - élasticité est plus marqué dans le cas de la martensite β'_1 de ce fait l'étalement et l'hystérésis de la transformation sont alors assez réduits (ces critères sont définis dans la norme NF A51-080) [34].

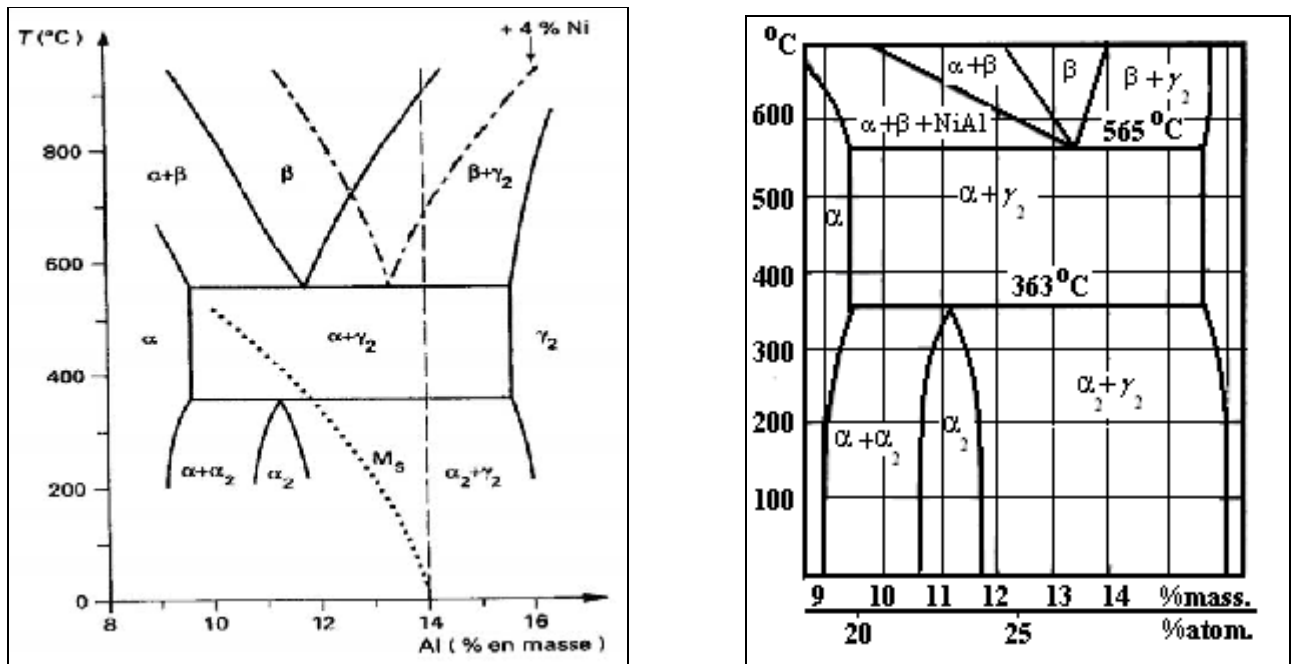


Figure I-20 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni, (..... diagramme métastable) [5].

I-5.4 Propriétés des alliages à mémoire de forme classiques

Elles sont résumées sur le tableau suivant :

Tableau I-3 : propriétés des alliages à mémoire de forme classiques

Propriétés	Unités	Cu-Al-Be		Cu-Al-Ni		Cu-Zn-Al		Ni-Ti
		polycristal	monocristal	polycristal	monocristal	polycristal	monocristal	polycristal
Propriétés physiques								
P ^f de fusion	°C	950-990		100-1050		950-1020		1260-1310
densité	Kg/m ₃	7300		7100-7200		7800-8000		6400-6500
Résistivité électrique (aust - mart)	Ω.m1 0 ⁻⁶	0.007-0.09		0.1-0.14		0.7-0.12		0.5-1.1
Conductivité Electrique à l'ambiante	W/ (m.K)			75		120		9-18
Coefficient de dilatation thermique	10 ⁻⁶ . K ⁻¹			17		17		6.6-10
Chaleur spécifique	J/ (Kg.K)			440		390		470-620
Enthalpie de transformation	J/ Kg	7200		9000		7000		2800
Propriétés mécaniques								
Module De Young	GPa	90	20	80-100	20	70-100	20	70-80
Résistivité à la traction	MPa	900-1000		1000		800-900		800-1000
Allongement à								

la rupture (martensite)	%	15		8-10		15		30-50
Limite de fatigue en aust	MPa			350		270		350
Taille de grain	μm	100-500		30-300				20-100
Propriétés de Transformation								
Domaine de transformation	$^{\circ}\text{C}$	-200 à +180		-100 à +170		-100 à +100		-100 à +110
hystérésis								
Hystérésis (A_s-M_f)	$^{\circ}\text{C}$	20-25	30-80	20-25	30-80	10-20	30-80	30-80
Hystérésis (A_f-M_s)	$^{\circ}\text{C}$	15-20	30	20-30	30	10-20	30	30
Déformation maximale	%							
simple sens		3-5	4-6	3-6	4-7	3-5	4-7	8
Double sens		2	3	3	4	2	3	5
super élasticité 1 cycle		4	30	4	30	4	25	8
100 cycles		2	10	2	10	2	10	5
100000 cycles		1.5	8	1.5	8	1.5	8	3
>100000cycles		1	5	1	5	1	5	2
Température max d'utilisation	$^{\circ}\text{C}$	400		300		160		400
Amortissement	SDC-%	10		10		30		15
Divers								
Résistance à la corrosion		moyenne		Bonne		moyenne		excellente
biocompatibilité		mauvaise		Mauvaise		mauvaise		bonne
Transformabilité à chaud		bonne		Bonne		bonne		bonne
Transformabilité à froid		mauvaise		Mauvaise		mauvaise		mauvaise
usinabilité		bonne		Bonne		bonne		mauvaise

I-5.5 Applications des AMF

Les applications des AMF n'ont cessé de se développer ces dernières années. Traditionnellement on distingue les applications du domaine biomédical des autres applications car les volumes de production d'AMF pour le domaine médical ont longtemps été supérieurs à ceux destinés aux autres applications.

A l'heure actuelle, les AMF sont utilisés dans des systèmes très variés : Ces applications sont de plus en plus complexes dans le sens où on est passé peu à peu de systèmes basés majoritairement sur des AMF en fils sollicités en quasi-1D (fils d'orthodontie) Figure I-21 à des systèmes comportant des pièces en AMF plus massives, soumises à des chargements plus complexes.

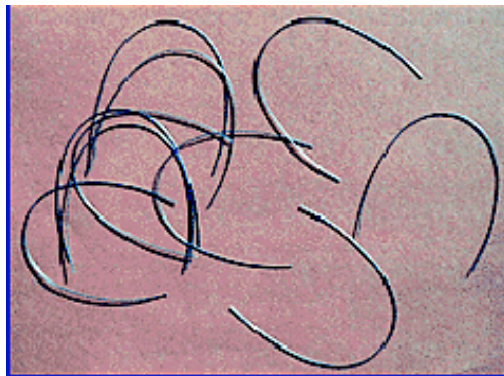


Figure I-21 : Exemple de fil utilisé en orthodontie [5].

Parmi ces applications on peut donner l'exemple du capot de sprinkler de la Figure I-22 : ce capot, utilisé pour des raisons esthétiques, tombe soudainement lorsque la température atteint un seuil prédéfini, ce qui permet de dégager le dispositif d'arrosage.



Figure I-22 : capot de sprinkler [5].

Nous allons passer en revue quelques applications typiques, médicales ou non, en les classant par propriétés utilisées

I-5.5.1 Applications utilisant l'effet mémoire simple sens

L'effet mémoire simple est utilisé pour réaliser des accouplements : l'exemple classique et historique (1971) est celui des manchons Raychem pour la connexion de tubes Figure I-23.

Un manchon cylindrique en alliage Ti-Ni dont la température de transformation est largement en dessous de la température ambiante est réalisé pour que son diamètre intérieur en phase mère soit légèrement inférieur à la cote extérieure des tubes à joindre. En dessous de la température M_f , ce manchon est déformé pour que son diamètre interne devienne supérieur au diamètre extérieur des tubes. Le manchon, enfilé sur les tubes, reprend sa forme initiale par chauffage à l'ambiante et assure ainsi la liaison, rendant l'ensemble étanche.



Figure I-23: Manchon Raychem en Ti-Ni [35].

Une autre application de l'effet mémoire simple sens est médicale et concerne les agrafes d'ostéosynthèse Figure I-24. Les agrafes sont des implants pour consolider une fracture osseuse, elles aussi sont faites en Ti-Ni. L'agrafe passe de la forme ouverte à la forme fermée en se réchauffant d'environ 10°C dans le corps humain ce qui permet à l'os de se ressouder plus facilement.



Figure I-24: Agrafes d'ostéosynthèse en Ti-Ni [35].

Une dernière application biomédicale est constituée par les stents Figure I-25. Ce composant est également en Ti-Ni et utilise également l'effet mémoire simple sens : il se déploie à la température du corps humain. Une fois déployé, il utilise l'effet pseudoélastique pour maintenir l'artère. Il permet ainsi aux personnes ayant des problèmes vasculaires d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère.

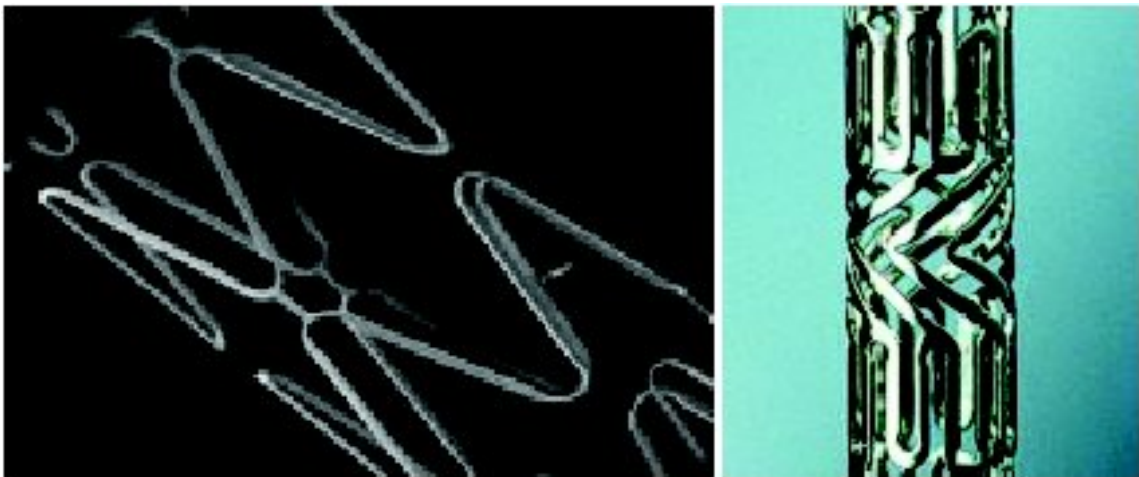


Figure I-25: Exemples de stents en Ti-Ni [35].

I-5.5.2 Applications utilisant l'effet mémoire double sens assisté

Grâce à l'effet mémoire double sens, un élément en AMF est susceptible de fournir un travail mécanique sous l'action du changement de température. Il peut donc être utilisé comme actionneur piloté par la température quand celle-ci est le paramètre pertinent ou indirectement (par chauffage Joule par exemple). Citons notamment le compteur de cycles de cuisson pour friteuse (SEB) qui utilise une lamelle de flexion en alliage Cu-Al-Ni à l'état martensitique à la température ambiante. Dans cet état, la forme fléchie est assurée par une lame ressort classique ajourée provoquant une flexion de l'élément à mémoire. Au chauffage au-dessus de 90 °C, la lamelle en AMF se redresse provoquant un déplacement de son extrémité libre de 5mm. Le déplacement opposé se produit au refroidissement. Ces déplacements sont utilisés pour commander un système de roue à rocher qui réalise le comptage des cycles de cuisson. L'effort est assez faible, la difficulté réside dans les tolérances dimensionnelles larges et le nombre de cycles moyen (supérieur à 3000). L'effet mémoire double sens assisté est également utilisé dans des valves de sécurité pour robinet mitigeurs (figure I-26). Un système ressort en alliage Ti-Ni conventionnel antagoniste contrôle le rapport eau chaude-eau froide ce qui permet d'éviter les changements brusques de température juste après l'ouverture du robinet.

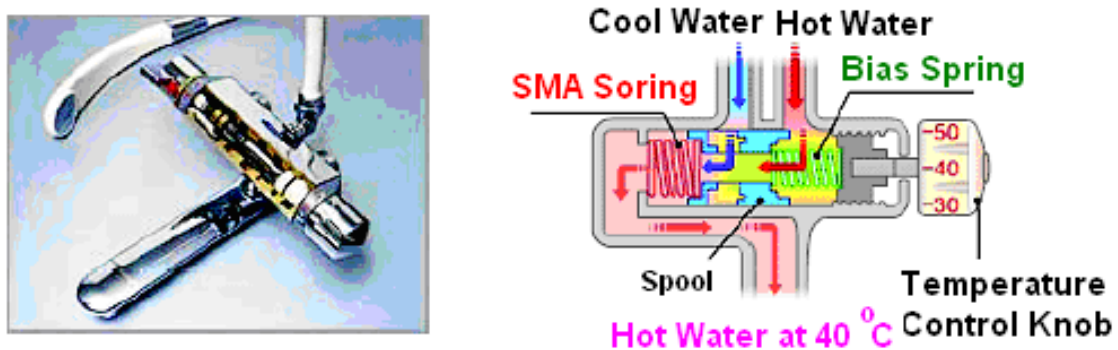


Figure I-26 : Valve de sécurité pour robinet mitigeur [35].

I-5.5.3 Applications utilisant la pseudoélasticité

La pseudoélasticité permet à un AMF de se déformer fortement de façon réversible et également d'exercer des efforts quasi constants sur une large plage de déformation grâce à la présence du plateau de transformation. L'application la plus répandue est dans le domaine orthodontique : les fils de Ti-Ni sont utilisés pour le redressement des dents.

L'alliage Ti-Ni pseudoélastique est également utilisé comme fil guide pour cathéter car il permet des rayons de courbure faibles avec un effort modéré. Une Autre application médicale est l'utilisation du Ti-Ni pour les instruments endodontiques. Ces instruments sont utilisés pas les chirurgiens dentistes pour dévitaliser les dents (débridement et mise en forme canalaire). Les outils rotatifs en Ti-Ni, qui sont six fois plus élastiques en flexion et quatre fois plus en torsion que les instruments conventionnels et permettent ainsi de suivre la forme initiale de la dent FigureI-27.

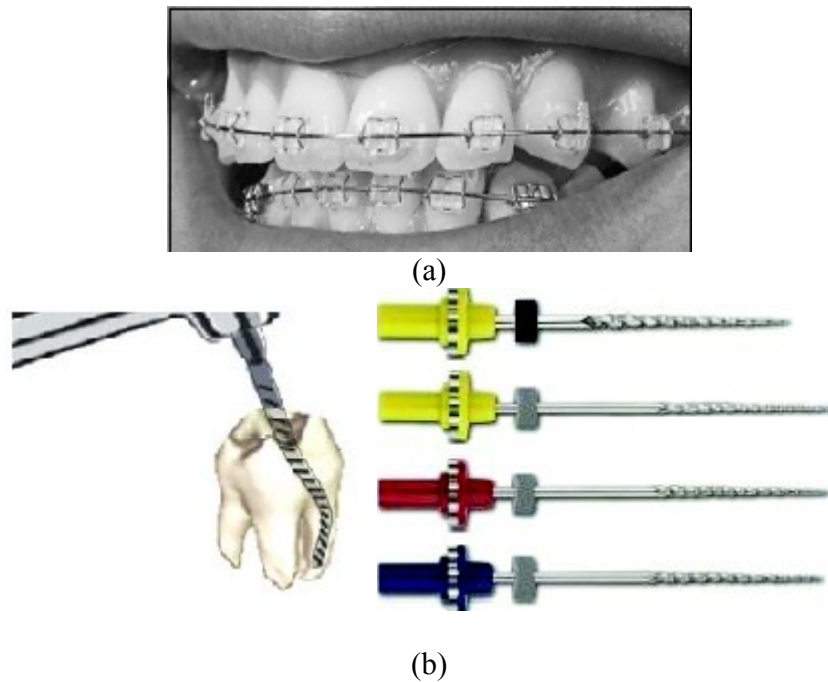


Figure I-27 : (a) fils utilisés pour le redressement des dents (b) exemple d'outils endodontiques (foreuse en Ti-Ni) [5].

Une dernière application concerne la chirurgie à coeur ouvert : il s'agit d'un écarteur servant à maintenir les tissus pendant l'intervention FigureIII-9. Les exigences en termes d'effort appliqués sont très rigoureuses.



Figure I-28: Écarteur en Ti-Ni [5].

I-6 Les matériaux nanostructurés

I-6.1 Introduction

Lors de la dernière décennie ont été étudiés les matériaux nanostructurés qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, présentant non seulement un intérêt sur le plan fondamental (compréhension de la physique qui gouverne la croissance, la structure et les propriétés de ces matériaux), mais offrant également la perspective de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables dans de nombreuses applications.

La caractéristique commune des matériaux nanostructurés est la variation à l'échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm) d'au moins un des paramètres microstructuraux (dimension, taille des grains, composition chimique, densité atomique, orientation cristallographique). Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement.

Les matériaux nanostructurés sont synthétisés artificiellement par une large variété de méthodes physiques, chimiques et mécaniques et peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité. Par exemple, certaines de ces propriétés changent en fonction de la méthode utilisée.

De nombreux laboratoires mènent activement des recherches à caractère pluridisciplinaire dans ce domaine. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, . .

De ce fait, les termes nanomatériaux et nanochimie sont indissociables. Ainsi, les progrès enregistrés dans l'étude des nanostructures résultent à la fois de la maîtrise des méthodes de synthèse et de la performance des moyens d'observation à l'échelle atomique.

I-6.2 Les nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins (orientation du réseau cristallin, composition chimique, densité atomique) varie sur une échelle nanométrique. La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et sont souvent caractéristiques de la technique d'élaboration. Malgré cette diversité, tous ces matériaux partagent 3 caractéristiques fondamentales [36] :

- (i) des domaines atomiques confinés à moins de 100 nm dans au moins une dimension.
- (ii) une fraction significative d'atomes associés à un environnement interfacial.
- (iii) des interactions entre ces différents constituants.

I-6.3 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être regroupés en catégories caractéristiques de la dimensionnalité de la nanostructure. On distingue ainsi Figure I-29 les nanostructures 0-D (clusters d'atomes), 1-D (multicouches monocristallines), 2-D (surcouche polycristalline) et 3-D (matériaux nanophasés) [36].

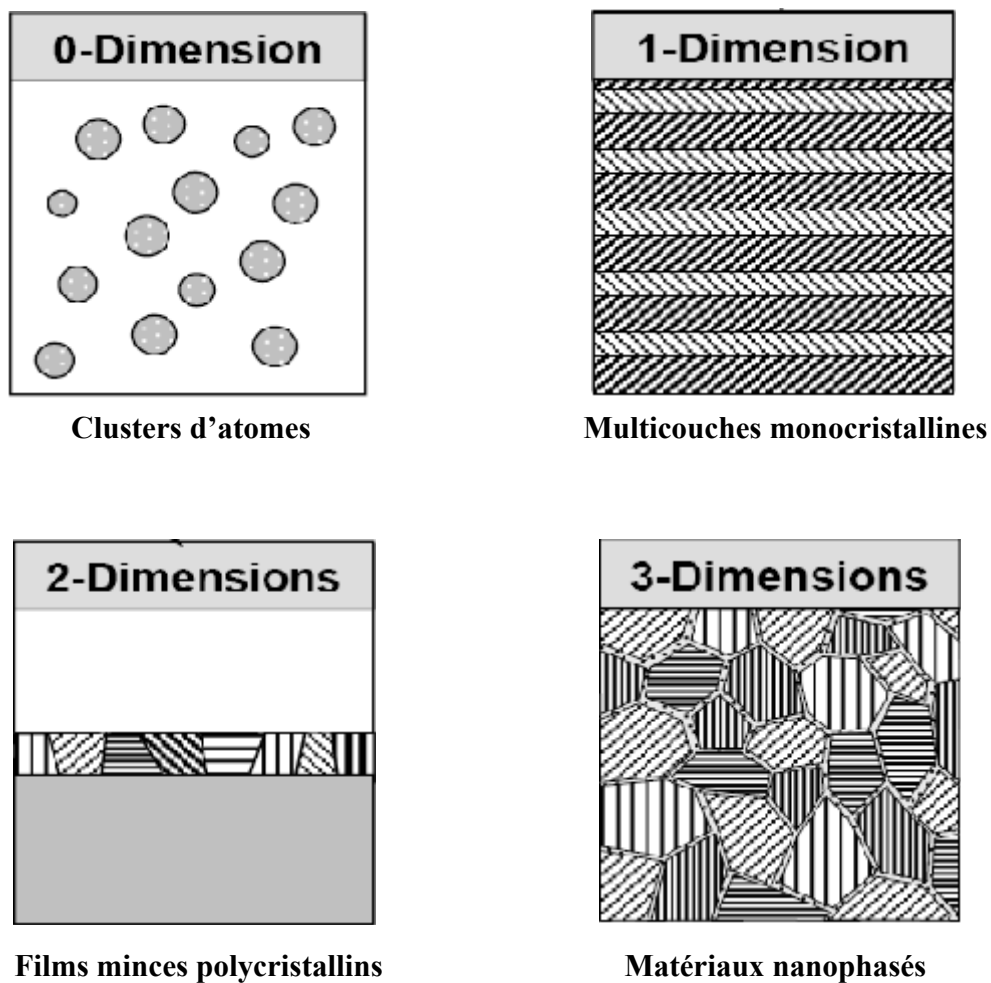


Figure I-29 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [36].

I-6.3.1 Clusters d'atomes de dimension nulle

Cette catégorie regroupe les clusters d'atomes ou les nanoparticules généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les tailles des objets obtenus peuvent aller de celle du dimère à des particules de l'ordre de 100 nm. Le terme cluster est généralement réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters revêt un très grand intérêt scientifique dans le sens où elle permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée [36].

I-6.3.2 Les films minces et multicouches de 1D ou 2D

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1 dimension), ou polycristallin (2 dimensions).

Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces (électrodéposition, « molecular beam epitaxy ») modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents.

Leur caractéristique principale est la haute densité d'interfaces. Les multicouches composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont appelées super réseaux. En dehors de ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces sera d'autant plus large que la solubilité mutuelle entre les matériaux de chacune des couches sera grande. Dans certains, il est même possible qu'une 3^{ème} phase interfacial apparaisse. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnétorésistance géante [36].

I-6.3.3 Matériaux nanophasés

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans lesquels deux familles d'atomes peuvent être définies : (i) les atomes appartenant aux grains cristallisés et (ii) les atomes appartenant aux interfaces et présentant des distributions de voisinages. Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques.

Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite. Pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm, la fraction d'atomes localisés aux interfaces est typiquement de 1-2%, 10-15% et 20-30% respectivement [36].

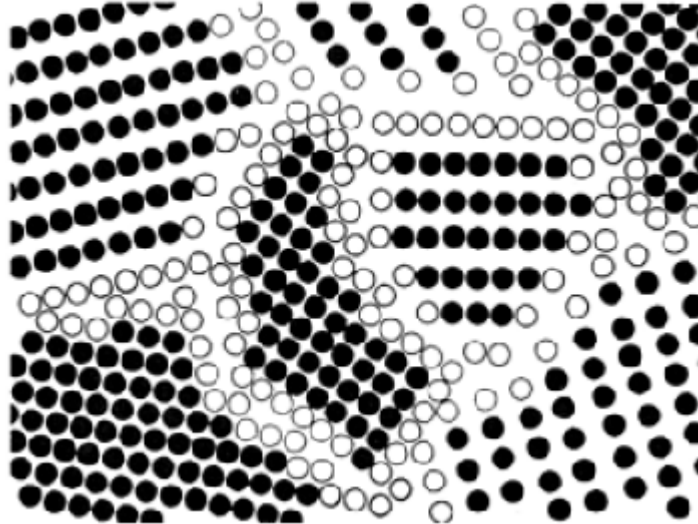


Figure I-30 :Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en noire) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et chimique différent [37].

I-6.4. Les propriétés des nanomatériaux

Un des résultats basiques de la physique et de la chimie du solide est que les propriétés des solides dépendent de la microstructure, la composition chimique, l'arrangement des atomes et de la dimension du solide. Si un ou plusieurs paramètres cités changent, alors les propriétés du solide changent aussi [38]. De ce fait les nanomatériaux avec une taille de grains réduite et une haute densité d'interfaces acquièrent des propriétés qui souvent diffèrent de celles des matériaux conventionnels [37].

I-6.4.1. Les propriétés mécaniques

I-6.4.1.1. La dureté et la résistance mécanique

La relation de Hall-Petch a été utilisée pour expliquer la dépendance de la résistance mécanique et la dureté à la taille de grains pour les matériaux polycristallins conventionnels, où la résistance mécanique (ou dureté) augmente avec la diminution de la taille de grains, et s'énonce :

$$\sigma \text{ (ou H)} = \sigma_0 \text{ (ou H}_0\text{)} + kd^{-1/2}$$

Avec

σ : la contrainte.

H : la dureté.

σ_0 et H_0 et k : sont des constantes.

d : la taille des grains.

La même équation, mais avec des constantes différentes, peut être utilisée pour expliquer aussi la dépendance de la dureté à la taille de grains pour les matériaux nanocristallins, mais cela jusqu'à une valeur critique qui dépend de la nature du matériau Figure I-31 [37].

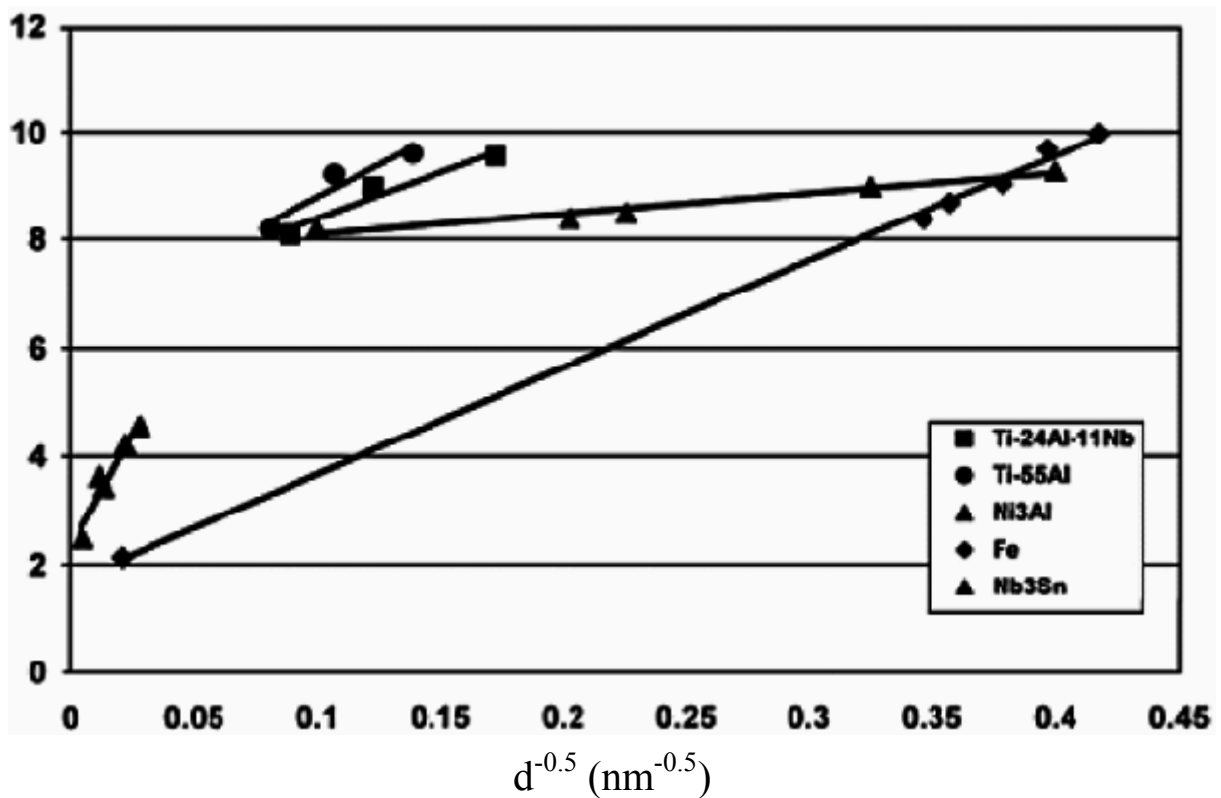


Figure I-31 : Variation de la dureté en fonction de $d^{-1/2}$ pour les alliages de Fe, Nb_3Sn , $Ti_{24}Al_{11}Nb$, γ -TiAl, et Ni_3Al [37].

I-6.4.1.2. La ductilité

La ductilité est l'aptitude d'un matériau à subir des déformations plastiques relativement importantes. L'effet de la taille du grain sur la ductilité est bien compris dans le cas des matériaux de taille de grains micrométrique, cependant divers recherches menées sur les matériaux nanostructurés ont fait promettre une amélioration de la ductilité de composés céramiques et intermétalliques fragiles [37].

I-6.4.1.3. La superplasticité

La superplasticité est définie par la capacité d'un matériau à être déformé avec une élongation très importante de l'ordre de 100% voire 1000% sans rupture. La superplasticité se produit généralement à des températures supérieures à $0.5 T_f$ (température de fusion) pour des matériaux à faible taille de grains (inférieur à 10 μm pour les alliages et 1 μm pour les céramiques). Alors que les matériaux nanostructurés issus de techniques de déformations mécaniques sévères sont généralement superplastiques à des températures plus basses [39].

I-6.5. Élaboration des nanomatériaux

I-6.5.1. Élaboration par voie physique

Différentes méthodes physiques sont actuellement utilisées pour la synthèse et la production de matériaux nanostructurés. La technique d'évaporation de gaz inerte est parmi les techniques les plus couramment utilisées pour la synthèse de métaux et d'oxydes de céramiques nanostructurés. La génération d'amas d'atomes par condensation de phase gazeuse se réalise par évaporation d'un matériau précurseur, un métal ou un composé, dans un gaz maintenu à basse pression, habituellement au-dessous du 1 atm. Les atomes ou les molécules évaporés subissent une condensation homogène pour former des amas d'atomes via des collisions avec des atomes de gaz ou des molécules à proximité de la surface de collection. Les amas une fois formés, sont récupérés généralement par convection naturelle ou par écoulement forcé [40].

La méthode des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) est une autre technique employée pour produire des matériaux nanostructurés aussi bien que des couches minces, elle consiste à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Sur la base de la taille des espèces constituant le dépôt, les espèces qui constituent un dépôt atomistique

peuvent être des molécules, des atomes ou des ions ainsi que des nanostructures. Ces espèces se trouvent initialement dans une source du matériau utilisé pour le dépôt qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. Peu importe si la source est une poudre, un fil ou un barreau, c'est seulement sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent la composition du dépôt [41].

I-6.5.2.Élaboration par voie chimique

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

I-6.5.2.1 dépôt chimique en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition). Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils Figure I-32. Ces composés volatils contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte. D'une manière générale, deux précurseurs contenant chacun un des éléments à déposer sont utilisés. Un gaz porteur joue le rôle de diluant tout en limitant l'oxydation du dépôt à cause des vapeurs d'eau et de CO₂ toujours présentes en très faibles quantités [42]. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

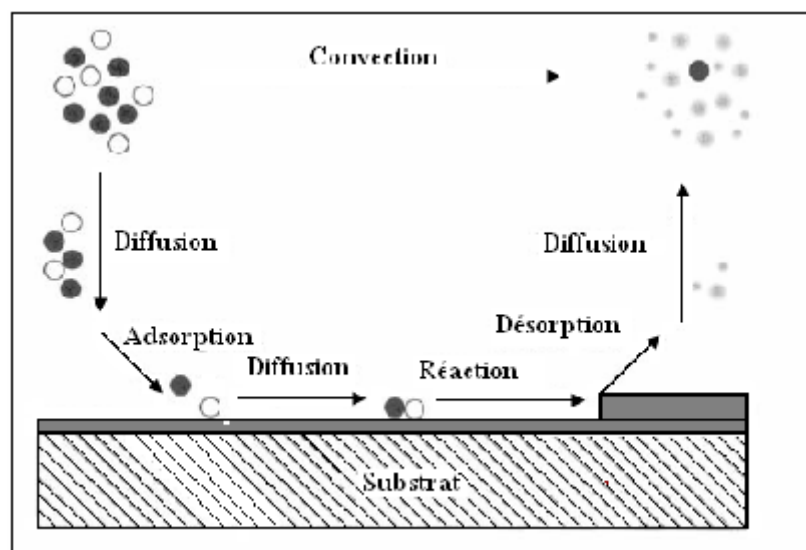


Figure I-32 : Dépôt chimique en phase vapeur [42].

I-6.5.2.2. Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées:

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en oeuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

I-6.5.2.3. Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganique.

Lors de la transition sol-gel, le contrôle de la viscosité permet le tirage de fibres par simple extrusion et selon une technologie voisine de celle utilisée pour les fibres synthétiques. Les méthodes sol-gel permettent également l'obtention de poudres ou de monolithes. Dans ces cas cela implique l'élimination de la phase liquide interstitielle, constituée principalement d'alcool et d'eau. Cette phase de séchage est cruciale pour le devenir du matériau [43].

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres, monolithes ou poudres submicroniques Figure I-33. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreuse.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc

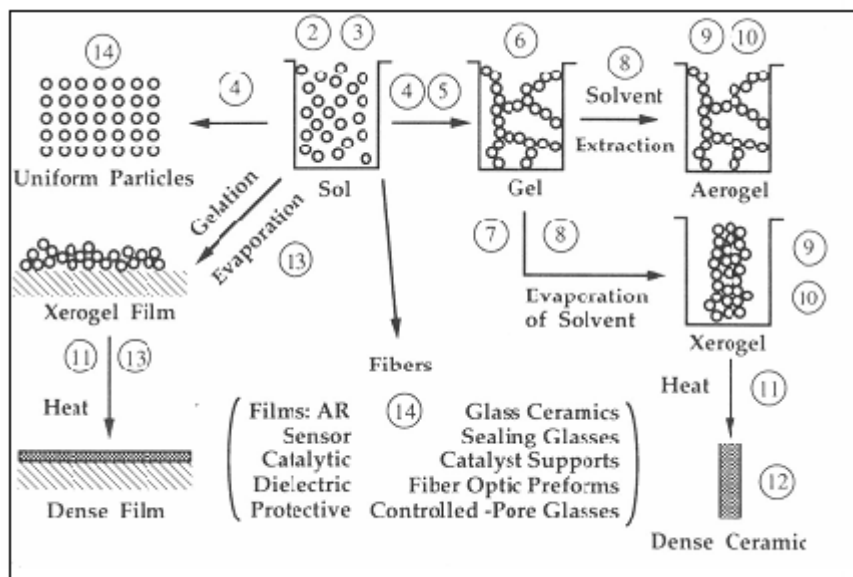


Figure I-33 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [43].

I-6.5.3. Élaboration par voie mécanique

I-6.5.3.1. La mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de la métallurgie des poudres qui permet la production de matériaux homogènes à partir de mélanges de poudres d'éléments purs ou alliés. J.S Benjamin et ces collègues au Paul D. Merrica reaserch Laboratory et INCO ont développés ce procédé en 1966, la technique résulte de longues recherches appliquées sur les superalliages à base de nickel pour la fabrication de turbines à gaz, et puis cette technique a vue son application élargie, voir le tableau [37]. Elle représente un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Elle consiste généralement à broyer des poudres métalliques micrométriques (1 à 30 μm) dans le but de produire une poudre alliée ou composite. Les poudres de départ peuvent être des matériaux purs, des alliages mères, des poudres près alliées ou même des composés. La granulométrie des poudres initiales n'est pas un paramètre critique. Les nanograins sont obtenus par décomposition d'une poudre composée de grains microcristallins. En raison de la diversité des méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés, de l'existence d'une liaison étroite entre structure et mode d'élaboration et des caractéristiques communes (présence de grains parfaitement cristallisés, joint de grains, dislocation.), nous nous limiterons dans le paragraphe suivant au broyage afin de comprendre son rôle pendant la transformation de phase induite par le broyage et développer ainsi de nouveaux alliages à fonctionnalité et propriétés spécifiques.

La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques [44].

Tableau I-4 : Élargissement de l'application de la mécanosynthèse [37].

Année	Application
1966	Développement des alliages ODS à base de nickel
1981	Amorphisation des intermétalliques
1982	Désorganiser des composés ordonnés
1983	Amorphisation de mélanges de poudres élémentaires
1987/88	Synthèse de phases nanocristallines
1989	Synthèse de phases quasi-cristalline

I-6.5.3.2. Le broyage

La technique de broyage est utilisée par l'homme depuis des millénaires dans le but de réduire la granulométrie des minerais. Cependant, ce n'est que depuis 40 ans que des mélanges de métaux ont été broyés et cela avec un résultat tout à fait surprenant. En 1970, Benjamin [45] montrait que le broyage permettait de synthétiser des alliages aux compositions et aux microstructures inhabituelles. En partant d'un mélange de métal et d'oxyde il avait stabilisé sous broyage un alliage avec une très fine dispersion d'oxyde (un ODS). Par la suite on a découvert qu'il était possible de stabiliser par broyage des solutions solides sursaturées [46], des alliages amorphes [47] ou encore de mettre en désordre des composés ordonnés [48]. Ce procédé d'élaboration prit deux appellations, en fonction de la composition du matériau de départ :

- On parle en anglais de "Mechanical Alloying" quand on part de poudres élémentaires et que l'alliage se forme en cours de broyage, ce qui en français a été traduit par mécanosynthèse.
- On parle en anglais de "Mechanical Milling" quand l'alliage de départ a la bonne composition et qu'il subit une transformation de phase au cours du broyage, ce que nous traduirons par Broyage à Haute Energie (BHE).

Ces deux méthodes d'élaboration, mécanosynthèse et broyage à haute énergie permettent de stabiliser les mêmes phases métastables.

Le broyage agit par chocs et par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre (poudres d'éléments pures ou élément préalliés), Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés. Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudage et de fracture.

La majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférées à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement ponctuels, lorsque le broyage agit par chocs. Schwarz et al ont proposé une formulation pour estimer cette élévation locale de température [49]

$$T = F \sqrt{\frac{t}{\rho K_0 P C_p}} \quad [49]$$

Avec :

F : l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements.

Où $F = \sigma_n v_b$.

σ_n : la contrainte normale d'impact.

$\sigma_n = \rho_b v_1 v_b$.

ρ_b : la densité de la bille.

v_1 : la vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier, ~ 5800 m/s)

v_b : la vitesse de la bille.

Δt : le temps d'application de l'énergie F, et vaut $2D_b/v_1$,

Où D_b : le diamètre de la bille.

K_0 , ρ_p , et c_p sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre. Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de l'intensité de broyage. Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

I-6.5.3.3. Facteurs affectant la mécanosynthèse

La mécanosynthèse est affectée par plusieurs facteurs qui jouent un rôle important dans le processus de broyage des matériaux, et il est bien connu que les propriétés des poudres broyées, tels que la taille de grains, le degré de désordre, ou l'amorphisation, dépendent des conditions de broyage, et ces facteurs peuvent être listés comme suit [37] :

- Le type de broyeur.
- L'intensité et la vitesse de broyage.
- Le temps de broyage.
- Le rapport masse bille masse poudre.
- L'atmosphère de broyage.
- La température de broyage.

A. Les Types de broyeurs

1. Le broyeur attriteur

Szigvari a introduit ce type de broyeur dans l'industrie en 1922, il contient plus de 1000 billes de 0,2 à 1cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne Figure I-34 . Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures. Ce type de broyeurs sont utilisés généralement en industrie pour produire de larges quantités de poudres (0.5 à 40 kg). Récemment ces broyeurs ont connu des développements permettant leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit, que l'efficacité des chocs mécaniques. Leur vitesse est 250tr/min [50], beaucoup plus faible que les broyeurs planétaires et vibrants. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins utilisés pour les études de recherche et développement. Par contre les broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm³ sont largement utilisés.

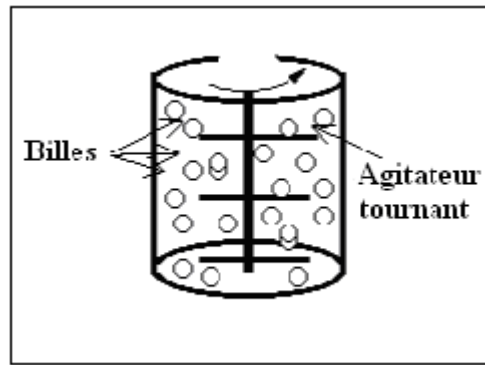


Figure I-34 : Le broyeur de type attriteur

2. Le broyeur vibratoire vertical

Ce broyeur est utilisé au van der Waals-Zeeman Laboratory, il contient une jarre en acier inoxydable avec un fond en acier dur, avec une bille en acier dur de 6 cm de diamètre qui vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant Figure I-35. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 30°C. L'élévation locale de température ne dépasse pas 10°C [51]. Ce broyeur est souhaitable pour quelques systèmes spéciaux qui sont très réactifs avec l'atmosphère environnante, [52].

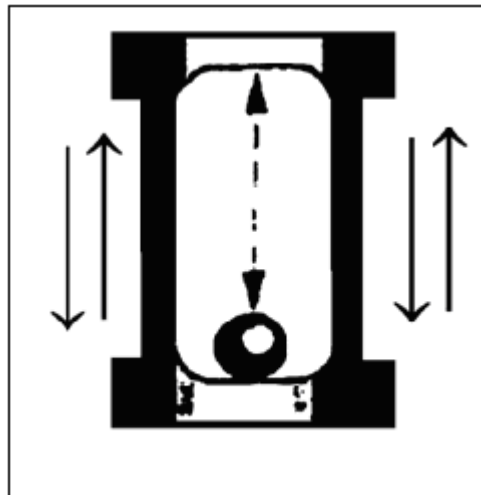


Figure I-35 : Schéma du broyeur vibratoire vertical [19].

3. Le broyeur agitateur

Les broyeurs agitateur tels que les broyeurs SPEX Figure I-36, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec environ 10 à 20 g de poudre. La version la plus courante du broyeur possède une jarre bien scellée, contenant des poudres et des billes, qui vibre énergétiquement. Le mouvement dans les trois directions perpendiculaires est combiné avec les mouvements latéraux de la jarre, ce qui fait paraître que la jarre décrit le symbole de l'infini dans son mouvement.

Pendant que la jarre vibre, des impacts de billes se produisent contre l'échantillon et la paroi de la jarre, broyant ainsi l'échantillon. A cause de l'amplitude (environ 5 cm) et de la vitesse (environ 1200 tours / minutes) de la jarre, et la grande vitesse des billes (de l'ordre de 5 m/s) le broyeur agitateur est considéré comme un broyeur haute énergie [53]. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C.

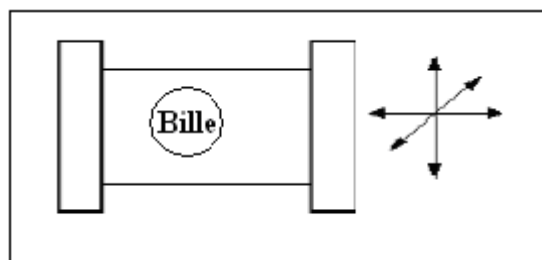


Figure I-36 : Le broyeur agitateur

4. Le broyeur planétaire

Le broyeur planétaire, dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle Figure I-37. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottement. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60° et 300°C. Pour éviter que l'échauffement soit trop élevé, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène (additionné d'un faible pourcentage de cobalt pour pouvoir le fritter). Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé.

L'enceinte des broyeurs est généralement sous argon ou sous vide secondaire, entre autres pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire. De cette façon, le taux d'oxygène après broyage est très faible [50].

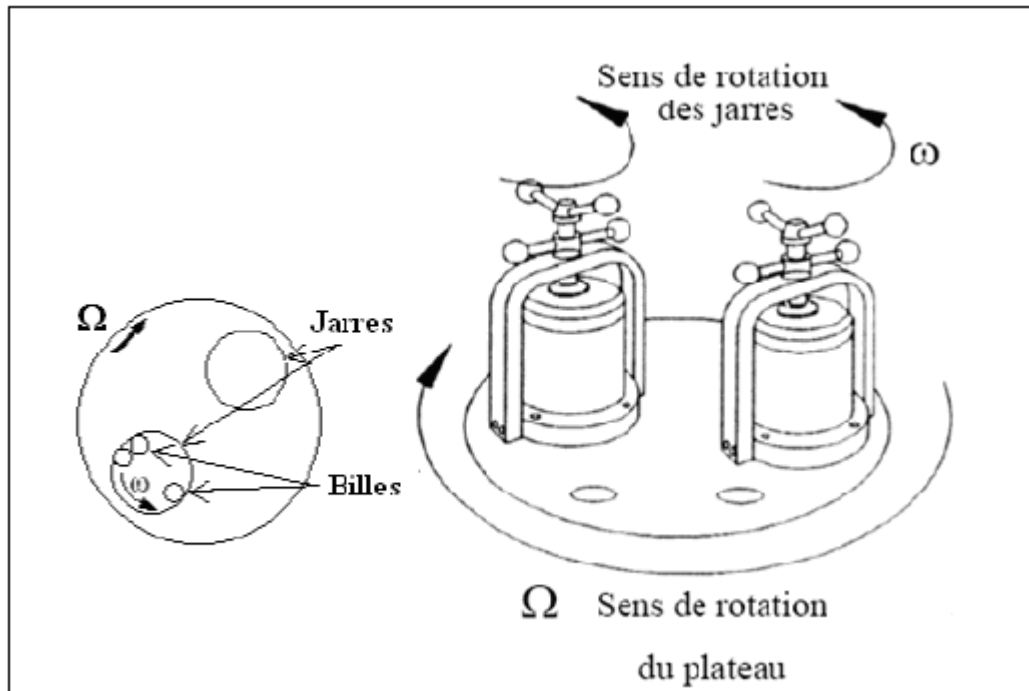


Figure I-37 : Schéma du broyeur planétaire [54].

B. L'intensité et la vitesse de broyage

Il est couramment observé que la nature du produit dépend d'un paramètre propre au mode de broyage que l'on désigne souvent sous le terme « d'intensité de broyage ». Une définition précise et utilisable pour tout type de broyeur n'est pas clairement établie.

Chen et al ont étudié de manière systématique l'amorphisation de Ni_xZr_y à l'aide d'un broyeur vertical (pulvérisette 0 de chez Fritsch) instrumenté. Dans ce type d'appareil, les oscillations verticales d'un plateau vibrant entraînent la chute d'une bille sur la poudre contenue dans un creuset. Le broyage est donc provoqué essentiellement, dans ce cas, par chocs.

Chen et al ont montré que le paramètre pertinent qui détermine la nature de l'état final est **la quantité de mouvement** transférée à la poudre par unité de temps et de masse :

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M_p}$$

Où M_b est la masse de la bille, M_p est celle de la poudre, V_{max} est la vitesse de la bille lors de l'impact et f la fréquence des chocs.

Antérieurement, Gaffet et al ont mené une étude sur l'amorphisation de Ni_xZr_y avec un broyeur planétaire instrumenté. Cet appareil fonctionne suivant le principe qu'il est possible de découpler la vitesse de rotation du plateau et celle des jarres sur elles-mêmes, ce qui permet d'étudier indépendamment le rôle de ces deux paramètres.

En plus les phénomènes de chocs, le contact des billes entre elles ou sur la paroi entraînent également un phénomène de friction dont l'amplitude est fonction de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Abdellaoui et Gaffet ont modélisé le mouvement des billes à l'intérieur de la jarre afin de quantifier la puissance mécanique transmise à l'échantillon. L'énergie cinétique E_t des billes de broyage est, en première approximation, proportionnelle au carré de la vitesse de rotation Ω^2 du plateau tournant. Dans ce modèle, il est supposé que lors des chocs, l'énergie cinétique soit intégralement transmise à la poudre (choc plastique). La fréquence des chocs f est, quant à elle, proportionnelle à la vitesse de rotation ω des jarres sur elles-mêmes et au nombre de billes, la vitesse de rotation des jarres est la même en valeur absolue que celle du plateau, soit $\Omega = -\omega$ [54].

Selon Gaffet et al, le paramètre pertinent est la « **puissance de choc injectée** », définie comme étant le produit de l'énergie cinétique des billes par la fréquence des chocs :

$$I = E \times f$$

La Figure I-38 montre une représentation schématique d'une jarre de broyage au moment où la bille se détache de la paroi interne en Md, puis à l'instant du premier choc qui survient en Mc. Dans un repère relatif à la jarre, la vitesse de la bille peut se décomposer en deux composantes, l'une tangentielle et l'autre, normale à la paroi.

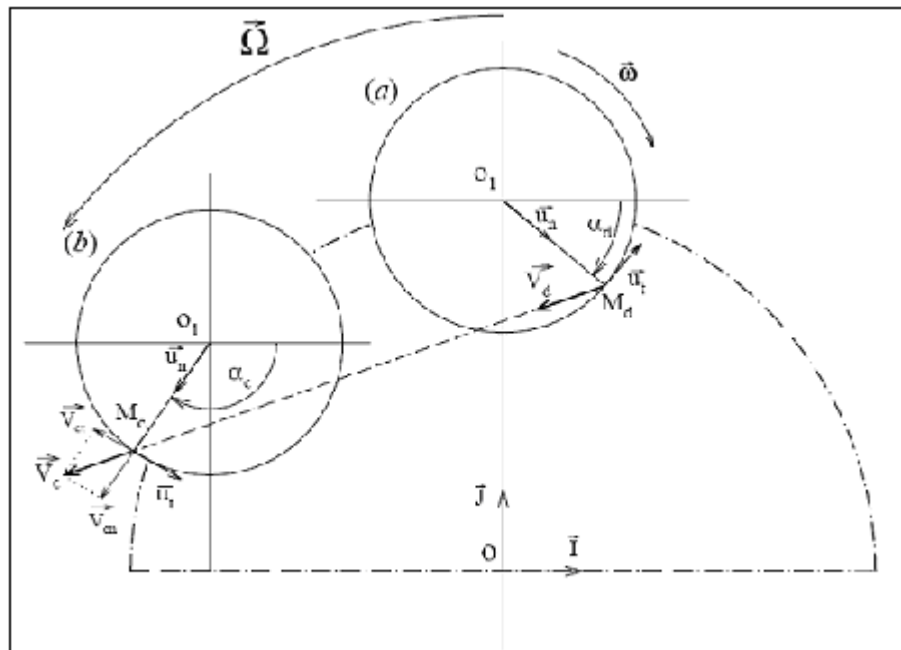


Figure I-38 : Broyeur planétaire : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement. Ω est la vitesse angulaire du plateau tournant et ω est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même [54].

En conséquence, au moment du choc, l'énergie cinétique totale E_t mise en jeu peut être décomposée en deux parties :

- l'énergie cinétique de friction E_f , proportionnelle au carré de la vitesse tangentielle V_t ;
- l'énergie cinétique de choc E_c , proportionnelle au carré de la vitesse normale V_n .

La puissance de choc injectée ainsi que le rapport E_f / E_t sont fonction des valeurs de Ω et ω . D'après les données du tableau I-5 on peut constater que la puissance injectée est environ 3.4 fois supérieure, lorsque l'on passe d'une vitesse de rotation de 200 à 300 tours / minutes. Le rapport E_f / E_t entre l'énergie cinétique de friction et l'énergie cinétique totale est en revanche inchangé et vaut 88 % [54]

Tableau I-5 : L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet [54].

Ω, ω (rpm)	Energie / choc $E_t = E_c + E_f$ (J)	Fréquence des chocs (Hz)	Puissance totale Injectée (W)	E_f / E_t
200	$1.19 \cdot 10^{-2}$	55.8	0.66	0.88
300	$2.67 \cdot 10^{-2}$	83.6	2.23	0.88

C. Le temps de broyage

Le temps de broyage est l'un des plus importants paramètres de la mécanosynthèse. Normalement le temps est choisie afin d'atteindre un état stable entre soudage et fracture des particules, et varie dépendamment du type de broyeur utilisé, de l'intensité de broyage, du rapport masse bille masse poudre, et de la température de broyage [37].

D. Le rapport masse bille masse poudre

Le rapport masse bille masse poudre, est une variable importante dans le broyage, il peut varié d'un rapport de 1 :1 à 1000 :1. Un rapport de l'ordre de 4:1 à 30:1 est le plus communément utilisé dans le cas de jarres de faible capacité, tels que les broyeurs SPEX. Cependant, pour des jarres de grande capacité, comme dans le broyeur attriteur, un rapport supérieur à 50 :1 est utilisé. Le rapport masse bille/poudre à un effet significatif sur le temps requis pour atteindre des phases particulières [37].

E. L'atmosphère de broyage

La mécanosynthèse se fait sous atmosphère inerte ou sous vide afin de prévenir ou de minimiser l'oxydation ou la contamination des poudres. Cependant, les poudres sont broyées généralement dans des jarres qui ont été remplies avec un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium, dans des boites à gants sous atmosphère contrôlée [37].

F. La température de broyage

La température de broyage est une autre variable importante, et son augmentation durant le broyage est principalement due aux collisions entre billes et parois de la jarre, et des collisions entre billes et la poudre, et aussi des effets de friction. La température atteinte dépend du type de broyeur, des conditions de broyage, du type de poudres broyées, et des conditions de transfert de chaleur. La température de la poudre ou des billes peut être très différentes des valeurs calculées ou estimées théoriquement [37].

Le Tableau I-6 récapitule les vitesses et les fréquences de collisions bille/poudre, ainsi que les élévations de température du creuset pour différents broyeurs.

Tableau I-6 : Comparaison entre les grandeurs caractéristiques des différents broyeurs [51]

Broyeurs	Vitesse de collision des billes et de la poudre V_{\max} (m/s)	Fréquence de collision pour une bille F (Hz)	Température moyenne du broyeur (°C)	Élévation locale de température (°C)
Attriteur	0,01 à 0,8	/	150	< 1 pour une bille
SPEX	$\leq 3,9$	200	60	< 200
P0	0,16 à 0,47	19 à 35	< 35	< 10
P5	0,28 à 11,24	4,5 à 90,7	50 à 120	60 à 290
P7	0,24 à 6,58	5 à 92,4	50 à < 100	60 à < 250

I-6.5.3.4. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Durant les collisions bille-poudre-bille, les particules de la poudre sont soumises à d'importantes déformations, et sont aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. Les particules ductiles, sous l'effet des collisions sont aplaties, alors que les particules fragiles se fragmentent et s'affinent Figure I-39 [55].

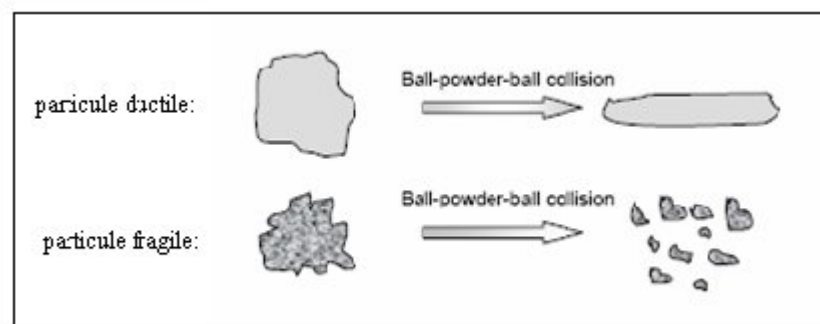


Figure I-39 : Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles [55].

La compétition entre le phénomène de soudage (avec déformation plastique et agglomération) et fractures (réduction de taille) continue à travers le processus, menant à la fin à une structure homogène et affinée Figure I-40 [55].

- Le stade initial

Les particules à ce stade forment des couches composites à partir des constituants du départ, qui peuvent varier de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Des fragments de

poudres de départ qui n'ont pas été soudés peuvent aussi exister, et la composition chimique des particules varie significativement d'une particule à une autre [55].

- Le stade intermédiaire

A ce stade les particules composites sont constituées de lamelles qui s'affinent de plus en plus. Les processus de fracture et de soudage sont importants à ce stade, la composition chimique des particules de la poudre est toujours non homogène à ce stade [55].

- Le stade final

Les particules deviennent de plus en plus fines, et la composition des particules individuelles convergent vers la composition globale du mélange de poudres de départ. La précipitation des phases est maintenant possible, et à ce stade de broyage la dureté des particules atteint le niveau de saturation [55].

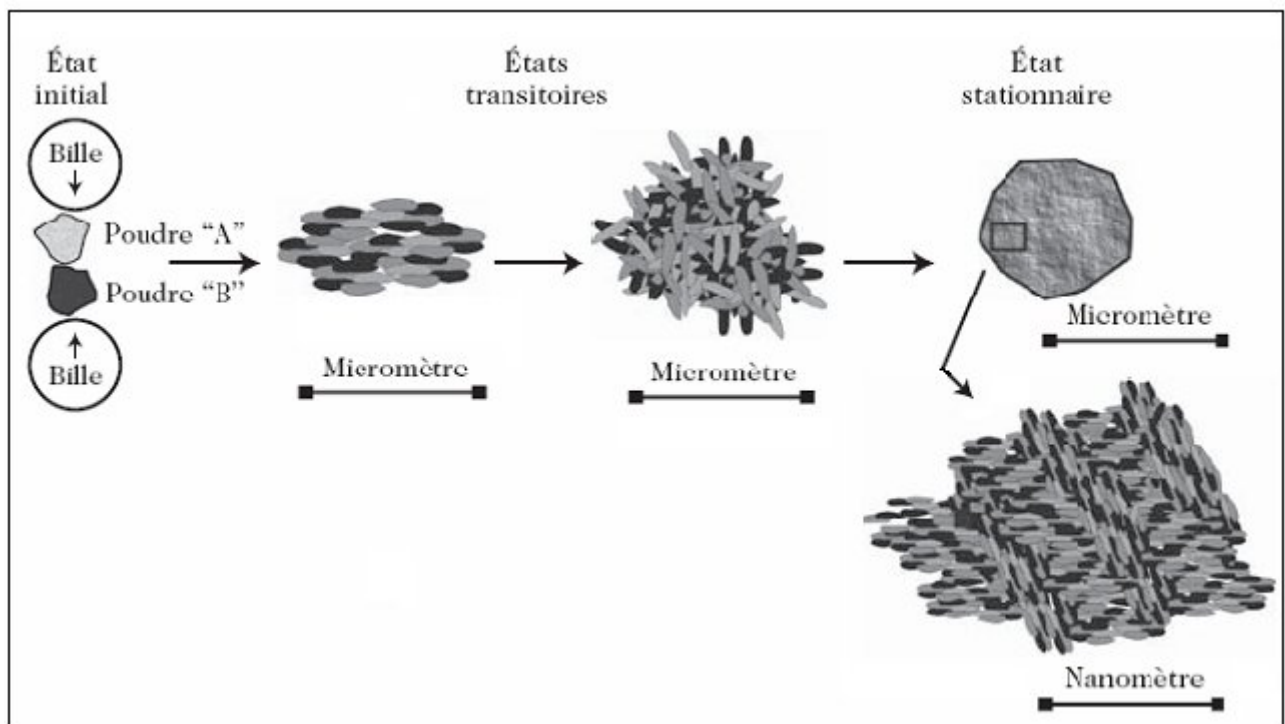


Figure I-40 : Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage [39].

I-6.5.3.5. Les types de mélanges

- Le mélange de composés ductiles - ductiles

La combinaison de composés ductiles - ductiles est idéale pour la mécanosynthèse. Benjamin a suggéré qu'au moins 15% de la poudre doit être ductile afin d'achever le processus.

Benjamin et Volin ont été les premiers à décrire le mécanisme de mécanosynthèse d'un système composé de deux différents éléments ductiles. Il a été observé que dans le premier stade de la mécanosynthèse les particules ductiles s'aplatissent par micro-forgeage et se soudent entre elles et forment une structure composite lamellaire, avec la poursuite du broyage, les particules composites s'écroutissent et se fragmentent, et puis les lamelles de couches soudées s'entremêlent [37].

- Le mélange de composés ductiles - fragiles

Au stade initial du broyage, les particules ductiles de la poudre s'aplatissent, et les particules fragiles se fragmentent et tendent à être occlue par les constituants ductiles, par suite, les particules ductiles s'écroutissent formant des lamelles qui s'affinent et s'entremêlent, et avec la continuation du broyage, l'espace interlamellaire décroît, et les particules fragiles se dispersent uniformément si elles sont insolubles dans la matrice ductile [37].

- Le mélange de composés fragiles - fragiles

Comme il a été mentionné précédemment le mélange intime des particules de poudre se produit par soudage et fracture. Pour cela il pourrait être pensé que la mécanosynthèse ne peut se produire dans le cas de systèmes constitués de plusieurs composés fragiles et sans la présence d'aucun élément ductile. Cependant durant le broyage d'éléments fragiles, il a été observé que les composés les plus fragiles se fragmentent et sont occlue dans les composés les moins fragiles [37].

I-6.5.3.6 Mécanisme de formation des nanostructures

Les grains de dimension nanométrique ont été observés dans presque tous les alliages de métal pur, intermétalliques, et autres alliages obtenus par mécanosynthèse, la taille minimale de grains atteinte est de l'ordre de quelques nanomètres, variant de 5 à 50 nm, cette variation est due aux conditions de broyage et à la nature des matériaux broyés. Il apparaît que la synthèse de nanostructures par mécanosynthèse est un phénomène omniprésent et qu'il est possible d'obtenir des nanostructures à partir de tous les matériaux, cependant il n'y a pas eu beaucoup de recherches détaillées pour expliquer pourquoi et comment la taille nanométrique de grains est obtenue. Hellstern et al. ont étudié l'évolution de formation de nanostructures dans l'alliage AlRu durant le broyage mécanique par les techniques de microscopie électronique à transmission (MET).

Il a été reporté à partir des observations faites que les déformations étaient localisées dans les bandes de cisaillement dans le premier stade de mécanosynthèse. Avec la continuation du broyage, la densité de dislocations augmente, atteignant un certain seuil au niveau de certains grains, qui en résulte leur désintégration en sous grains séparés par un faible angle de joint de grains, et en poursuivant le processus les bandes de glissement se coalescent, et l'angle de joint de grains augmente. En conséquent, des grains nanocristallins sont formés.

Ce mécanisme a été accepté pour décrire la formation de nanocristaux par mécanosynthèse. Li et al. Ont aussi proposés un modèle d'affinement de grains durant le broyage et ils ont notés que la taille de grains dans le premier stade de mécanosynthèse suit la relation suivante [37]:

$$d = k t^{-2/3} \quad [37]$$

Avec :

d : La taille de grains.

t : Le temps de broyage.

k : Une constante.

I-7. Conclusion

Le broyage permet donc de stabiliser des phases métastables non prévues par le diagramme d'équilibre de phases thermodynamique : amorphes, alliages désordonnés ou encore solutions solides d'éléments immiscibles. De plus, le broyage peut également être le lieu de réactions chimiques telles que l'oxydation, la réduction, etc.... D'une part, la proportion de phase métastable pour atteindre l'état stationnaire, dépendent des conditions de broyage (température et intensité) : plus l'intensité de broyage augmente, plus (et plus vite) le système peut s'éloigner de son état d'équilibre. Grâce aux chocs balistiques, donc plus l'amorphisation, la mise en désordre ou la mise en solution solide sont faciles ; en revanche, plus la température de broyage augmente, plus le système tend vers son état d'équilibre grâce à l'augmentation de la mobilité atomique, et plus les phases métastables sont difficiles à former. D'autre part, la nanostructure même des matériaux formés par broyage est influencée par les conditions de broyage. En effet, plus l'intensité de broyage augmente, plus la taille des domaines diffractants diminue et le taux de déformations augmente. En revanche, lorsque la température de broyage augmente, le comportement inverse est observé. En conclusion, l'état stationnaire obtenu après broyage résulte donc d'une compétition entre l'intensité de broyage et la température de broyage.

Chapitre II

techniques de synthèse et de caractérisation

II.1 Élaboration et traitement des alliages étudiés

II.1.1 Élaboration

Les techniques d'élaboration des alliages à mémoire de forme sont diverses. En effet, comme pour les autres types d'alliages, ils peuvent être obtenus par :

- Technique de frittage des poudres,
- Technique de la synthèse autopropagée,
- Technique de l'hyperrefroidissement,
- Technique d'élaboration par fusion classique.

Les alliages Cu-Al-Ni ont été élaborés par le procédé de fusion classique et par broyage mécanique.

II.1.1.1 Élaboration par fusion :

Le procédé de fusion est une étape importante dans l'élaboration d'un alliage à mémoire de forme. Ceci exige, par conséquent à l'expérimentateur une grande attention lors de l'élaboration que cela soit au niveau du choix de la composition chimique, de la mise en température ou de la durée de fusion... etc. Les éléments d'alliages utilisés pour l'élaboration des alliages Cu-Al-Ni présentaient une pureté élevée supérieure à 99,97% en poids. Le cuivre était sous forme de tôles de faible épaisseur ($e < 0,5\text{mm}$), l'aluminium et le nickel sous forme de grenailles.

Les métaux de base utilisés, cuivre, aluminium et le nickel, sont placés dans un creuset en cuivre réfrigéré par une circulation d'eau puis fondus dans un four à électrode, sous atmosphère d'argon pur.. Pour chaque échantillon, on a procédé à quatre refusions au moins pour garantir la dissolution totale (intensité I de l'arc électrique égale à 300 A) pendant quelques minutes, en prenant soin de retourner l'échantillon entre chaque fusion de manière à minimiser l'hétérogénéité générée par le fort gradient de température entre l'impact de l'arc et la sole en cuivre. Les dimensions types de chacun des lingotins obtenus étaient 25x5x3mm pour un poids unitaire d'environ 8 grammes.

Le four utilisé est un four à électrode de marque Edmund buhler Figure II-1. L'enceinte du four, verticale est du type ouvert, elle comporte un creuset démontable en cuivre à double paroi, pour le refroidissement à l'eau, don lequel est disposé un inducteur (tube de cuivre), Dans la base du creuset est disposé de simples petits trous sur lesquels nous disposons les éléments d'alliage de manière adéquate pour une bonne coulabilité, de façon que le métal liquide se verse correctement. Notons, également que l'électrode en tungstène permet de faire basculer l'ensemble du métal lors de la coulée.

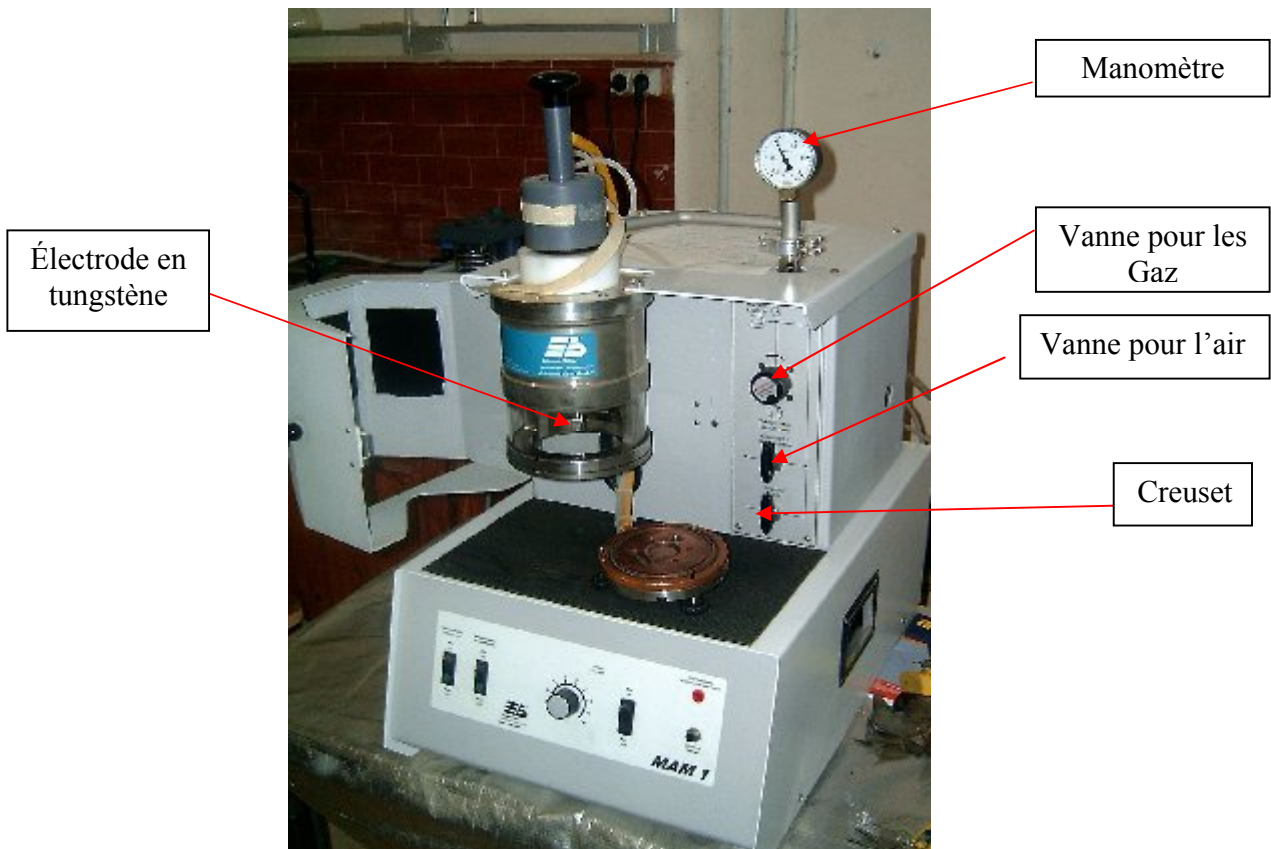


Figure II-1 : four a électrode de type Edmund buhler

Après élaboration, les lingotins obtenus ont été transformés sous forme de lame par laminage à chaud à une température de 750°C. Plusieurs passes de laminage ont été appliquées, ce qui a permis l'obtention de lames d'épaisseur entre 1mm et 0,5mm Figure II-2.

Après mise en forme à chaud, les alliages ont été soumis à un traitement thermique (recuit à une température de 900) suivi d'une trempe à l'eau depuis le domaine β (T=950°C).



Figure II-2: Lame produite après laminage

II.1.1.2 Traitements thermiques :

Les phases hors équilibre du système Cu-Al-X (avec : X = Ni) sont obtenues par une trempe à partir d'une température située dans le domaine de stabilité de la phase β , du diagramme d'équilibre. Cette température devrait être aussi basse que possible pour éviter le grossissement des grains qui aurait pour conséquence une baisse des propriétés mécaniques.

Les alliages élaborés sont du type hypoeutectoïde, ce qui nous a conduits à un choix de température de traitement assez élevé de l'ordre de 950°C. Nous avons donc fait subir aux différentes lames un maintien de 24 heures à la température de 950°C, suivi d'un refroidissement lent.

Dans le but d'étudier les structures d'équilibre et hors équilibre, plusieurs échantillons ont été découpés. Une étude de la structure d'équilibre a été réalisée sur certains de ces échantillons.

L'autre partie, quant à elle a subi un traitement de trempe à l'eau (température ambiante) depuis la température de 900°C pour un temps de maintien de 1h.

II.1.1.3 Élaboration par mécanosynthèse :

II.1.1.3.1. Préparation des échantillons

De façon à garantir une bonne qualité des échantillons obtenus, la méthode de préparation nécessite un bon nettoyage des jarres et des billes avant chaque utilisation, cela demeure l'étape la plus importante de notre travail car le degré de contamination est essentiellement lié à la qualité du nettoyage. De ce fait, nous avons, comme première étape, nettoyé nos jarres et billes avec de la silice. Et pour finir, on a utilisé l'éthanol connu pour être un très bon nettoyant.

II.1.1.3.2. La nature et le choix du matériau

Nous avons réalisé la Mécanosynthèse de l'alliage Cu-Al-Ni contenant 84% de cuivre, 12% d'aluminium et 4% de Nickel (en pourcentage massique).

On a utilisé des poudres élémentaires de cuivre avec une grande pureté, celle-ci étant de 99.99% et des poudres pures d'aluminium de pureté 99.71%. On a mis 15 g du mélange (Cu, Al, Ni) dans chaque jarre et on a rajouté 7 billes de 20mm de diamètre. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement sous atmosphère contrôlée.

II.1.1.3.3 Le broyeur utilisé

Pour l'élaboration, nous avons utilisé un broyeur planétaire de type RETSCH PM400 (modèle Pulvérisette 7) Figure II-3, équipé d'un plateau tournant muni de quatre jarres contenant des billes et de la poudre.



Figure II-3: Broyeur planétaire type RETSCH PM400.

Les jarres sont fixées au plateau d'une vitesse pouvant atteindre la valeur $\Omega_{\max} = 380$ tr/min. Les jarres sont elles même animées d'un mouvement de rotation dont le sens est contraire à celui du plateau. La vitesse de rotation ω des jarres est corrélée à celle du plateau par la relation $\omega = -1,25 \Omega$ (Figure II-4). Les forces centrifuges qui résultent du mouvement des jarres et du plateau agissent sur les poudres dans les jarres en produisant à partir des chocs et des frottements des billes sur les parois des jarres, des effets à très haute énergie.

L'élaboration a été réalisée au sein du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) à l'Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediène (USTHB)



Figure II-4: Présentation schématique du mouvement du plateau et les jarres.



Figure II-5: Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage

II.1.1.3.4 Les jarres et les billes utilisées

Les jarres et les billes utilisées dans notre travail sont en acier inoxydable (acier chromé), les jarres ayant une capacité de 250 ml chacune. Nous avons également utilisé 7 billes de 20mm de diamètre chacune (Figure II-5) :

II.1.1.3.5 Atmosphère de broyage

Si aucune précaution n'est prise lors du broyage des poudres (broyage à l'air ambiant), nos poudres risqueront d'être contaminées au contact de l'air, ce qui augmente les risques d'oxydation des poudres. Le remplissage des jarres se fait dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (gaz inerte).

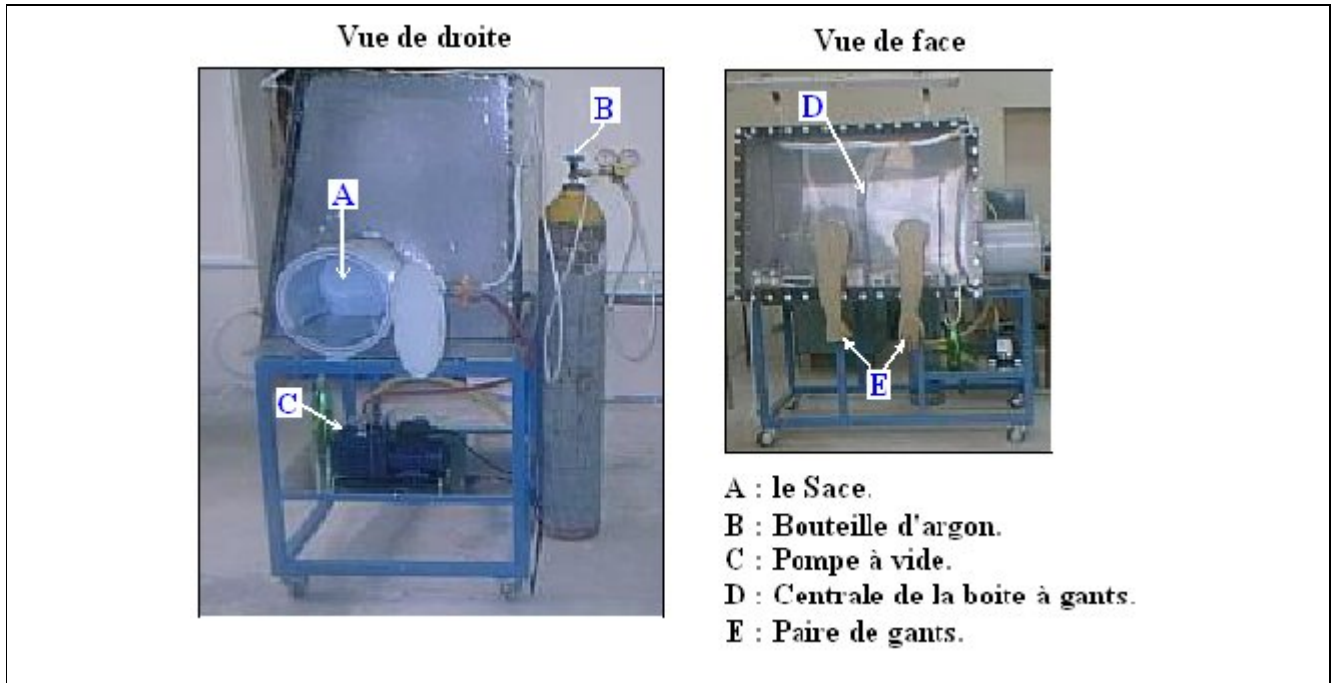


Figure II-6: Boîte à gants

Par la suite, elles sont fermées hermétiquement et peuvent alors être extraites de la boîte à gants pour les fixer solidement sur le plateau du broyeur. L'atmosphère régnant dans les jarres au cours du broyage est la même que dans la boîte à gants (l'argon). Les jarres ne seront à nouveau ouvertes qu'après la fin de l'opération de broyage. La boîte à gants utilisée dans notre travail a été conçue et réalisée au sein du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) à l'USTHB Figure II-6

II.1.1.3.6 Paramètres du broyage

Pour de meilleurs résultats, nous avons fixé certains paramètres qui concernent le broyeur planétaire ainsi que les poudres utilisées, et ce, selon les travaux déjà effectués et publiés dans la littérature. Les paramètres de travail sont récapitulés dans le tableau II-1: (le choix de certains paramètres de broyage est approuvé par les travaux effectués ultérieurement [1] [2]).

Tableau II-1 : Conditions de broyage des poudres du $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Nombre de billes	Diamètre des billes (mm)	Masse des poudres dans une jarre (grs)	M des poudres/M des billes (R.B.P.)	Temps de Broyage (Heure)	Vitesse de broyage (Tr/min)	Cycle de broyage
7	20	15	1/15	10,20,30,40, 50,60	250	30mn (broyage) 10mn (repos)

II.1.1.3.7. La Synthèse du composé ternaire $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

La synthèse du composé $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ se fait en deux étapes. Tout d'abord, il est élaboré par broyage mécanique (mécanosynthèse) Figure II-7, est par la suite compacté à froid à l'aide d'une presse hydraulique (CARLZEISS-JENA) de capacité maximale de 40 MPa, cette presse se trouvant au sein du laboratoire (LSGM) à l'USTHB Figure II-8.

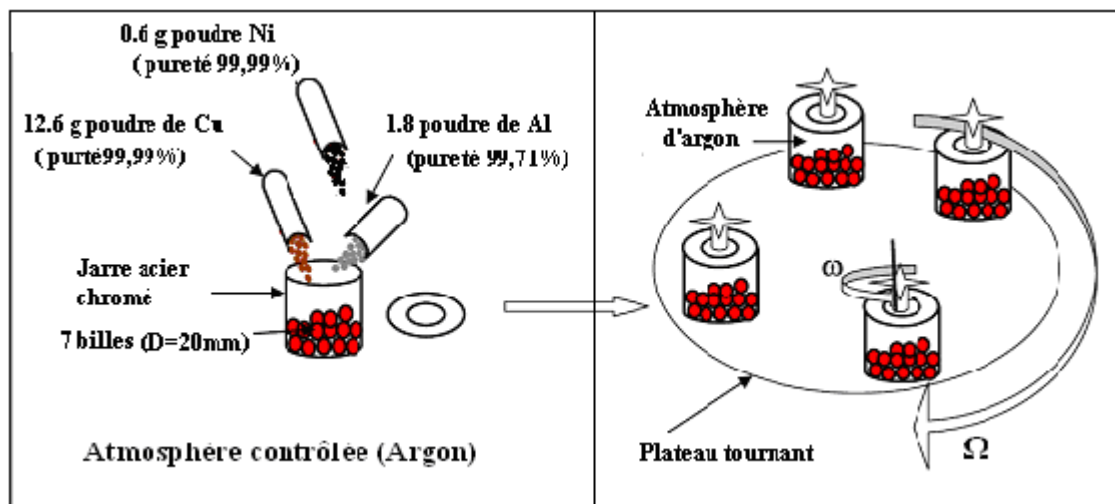


Figure II-7: Schéma récapitulatif sur les différentes étapes du broyage

II.1.1.3.8. consolidation du matériau

Afin de pouvoir tester notre matériau dans son état le plus performant, il était nécessaire d'avoir en main des échantillons parfaitement denses fabriqués à partir de la poudre obtenue par broyage. Nous avons donc consolidé notre matériau par des opérations de pressage à froid.

La matrice utilisée est un corps cylindrique en acier inoxydable creux figure II-9, à l'intérieur duquel viennent se loger une petite pastille et un piston de 13 mm de diamètre.

Nous avons procédé en premier lieu à mettre la poudre broyée dans la matrice c'est-à-dire entre la pastille et le piston, une fois les 2g de poudre sont piégée Figure II-10, la pompe a vide été en marche ce qui prenait environ 2 à 3 min de façon à mettre un dégazage optimale de la poudre et pour un bon réarrangement des grains. On exerce ensuite sur la poudre une pression de 2GPa pour une durée de 1 heure.

Les échantillons récupérés subissent une homogénéisation à 950°C pendant 1h suivie d'une trempe à l'eau.



Figure II-8: Presse hydraulique (CARLZEISS-JENA)



Figure II-9: Matrice pour le pastillage

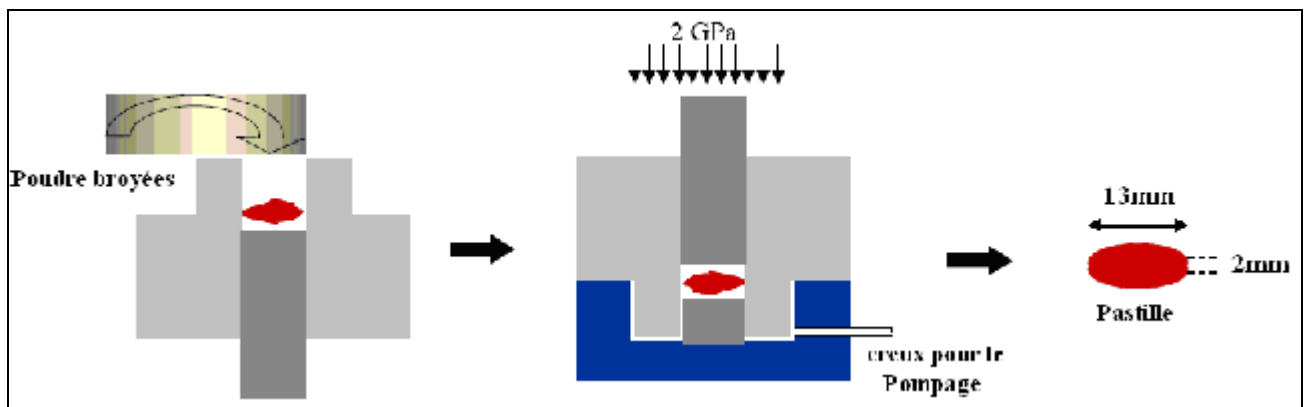


Figure II-10: Mise en forme des poudres broyées par compactage

II.2 Technique de caractérisation

II.2.1 Microscope optique

L'étude de la microstructure a pour objectif de vérifier les effets des traitements thermiques effectués. Elle a été effectuée à l'aide d'un microscope métallographique (Leica DMRM relié à un système d'acquisition numérique) permet d'évaluer l'évolution de la microstructure. L'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour le rendre "miroir", après enrobage à froid dans de la résine, les échantillons subissent un prépolissage mécanique sur deux papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 1200 microns), puis un polissage de finition sur disques rotatifs recouverts de papiers feutres (jusqu'à 1 microns). Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique par une solution "MI4", l'attaque est effectuée par immersion dans un mélange de 1g de trichlorure de fer (FeCl_3), 100 ml d'eau, 20 ml d'acide chlorhydrique (HCl). La durée de l'attaque est d'environ 35 secondes.

II.2.2 Microscope électronique à balayage

II.2.2.1 INTRODUCTION

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Les observations, ainsi que les analyses de composition chimique, ont été réalisées en microscope électronique à balayage au laboratoire sciences des matériaux de la faculté FGMGP de marque JOEL (XL30). Il est couplé à un système d'analyse d'images de marque EDAX.

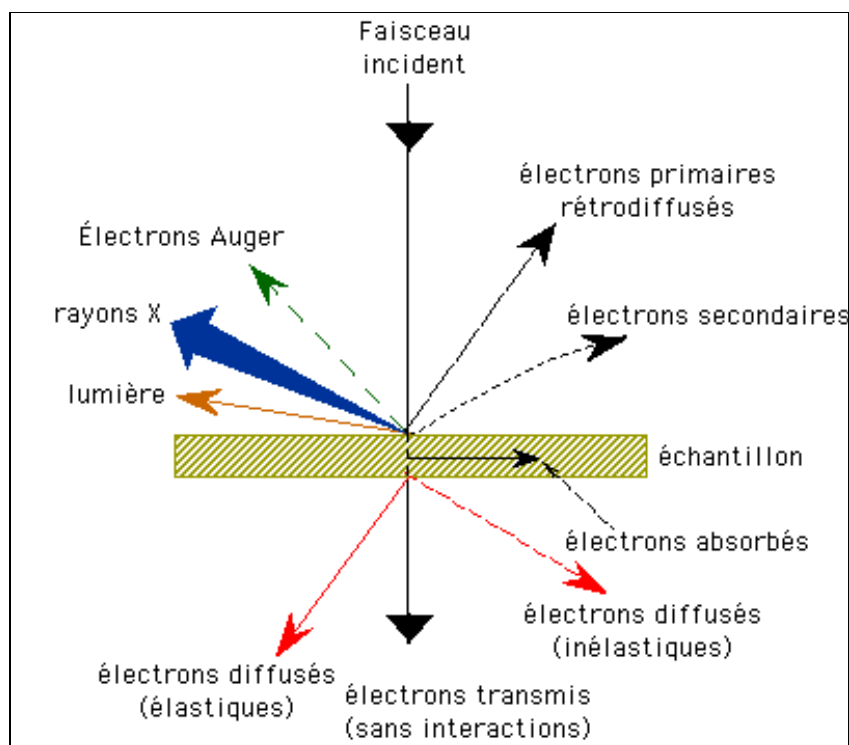
II.2.2.2 PRINCIPE

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon Figure II-11. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" Figure II-12. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction,

les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



FigureII-11: représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

2.1 - Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

2.2 - Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

2.3 - Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

II.2.2.3- FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A BALAYAGE

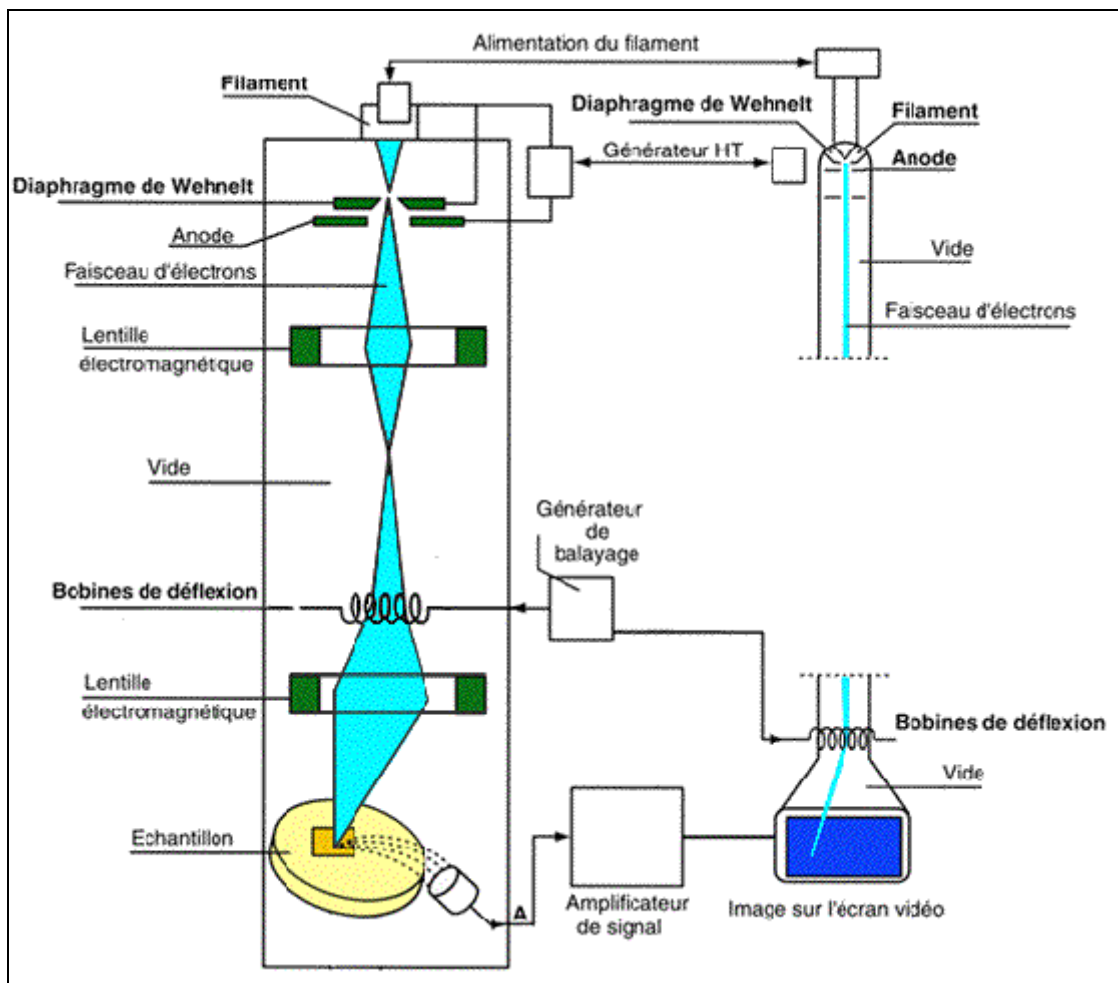


Figure II-14 : Schéma représentatif des organes essentiels d'un Microscope électronique à balayage

3.1 - Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts.

Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

3.2 - La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

3.3 - Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

3.4 - Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

A+B: mode composition

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

A-B: mode topographique

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

3.5 - Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

3.6 - La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

II.2.2.4 Caractéristiques du MEB

Les caractéristiques principales du MEB sont :

1. la profondeur de champ ;
2. la résolution ;
3. le grandissement.

- La profondeur de champ (D)

Elle correspond à la profondeur pour laquelle les détails apparaissent nets (c'est aussi la distance maximale pour laquelle l'élargissement de la sonde reste inférieur à la résolution). Elle est plus importante en MEB qu'en Microscope Optique (M.O) à cause du faible angle d'ouverture du faisceau ($\alpha = 2.10^{-3}$ radian pour un MEB).

- La Résolution

C'est la distance minimale perceptible entre deux points, elle dépend à la fois de l'instrument, de l'échantillon et de la nature du signal utilisé.

- Le Grandissement (G)

C'est le rapport entre la dimension de l'écran d'observation (L) et la surface balayée de l'échantillon (l).

$$L/l \quad (II.22)$$

Le grandissement évolue de manière continue de (x 50) à (x 100.000).

II.2.3 Diffraction des rayons X

A- A l'ambiance

II.2.3.1. Principe

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction Figure II-15, de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau [56].

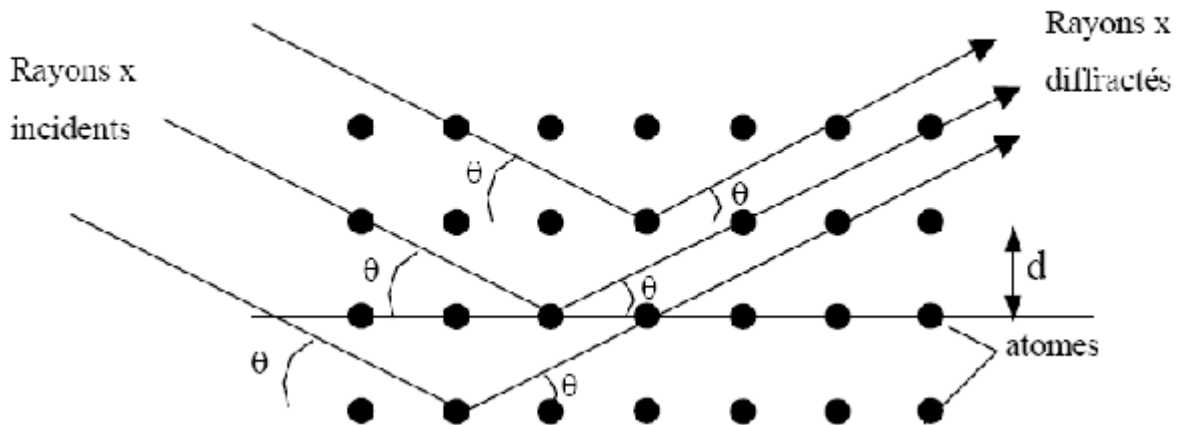


Figure II-15 : Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X [57].

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractants. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractants. Cet angle θ vérifie la relation de Bragg :

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin(\theta) = n \lambda$$

Où $d_{h,k,l}$ est la distance réticulaire des plans d'indices (h, k, l) et θ la longueur d'onde des rayons X utilisés.

A titre d'exemple, la Figure II-16 représente le diffractogramme obtenu sur une poudre de cuivre. Ce diffractogramme est caractéristique d'une structure cristalline cubique faces centrées (cfc). Dans le cas d'une poudre, toutes les orientations cristallographiques sont statistiquement distribuées, c'est pourquoi toutes les familles de plans réticulaires sont diffractantes. Ainsi, contrairement aux échantillons massifs dont les diffractogrammes peuvent présenter des extinctions de pics liées à des effets de texture, les diffractogrammes de poudres présentent tous les pics de diffraction associés à chaque famille de plans réticulaires.

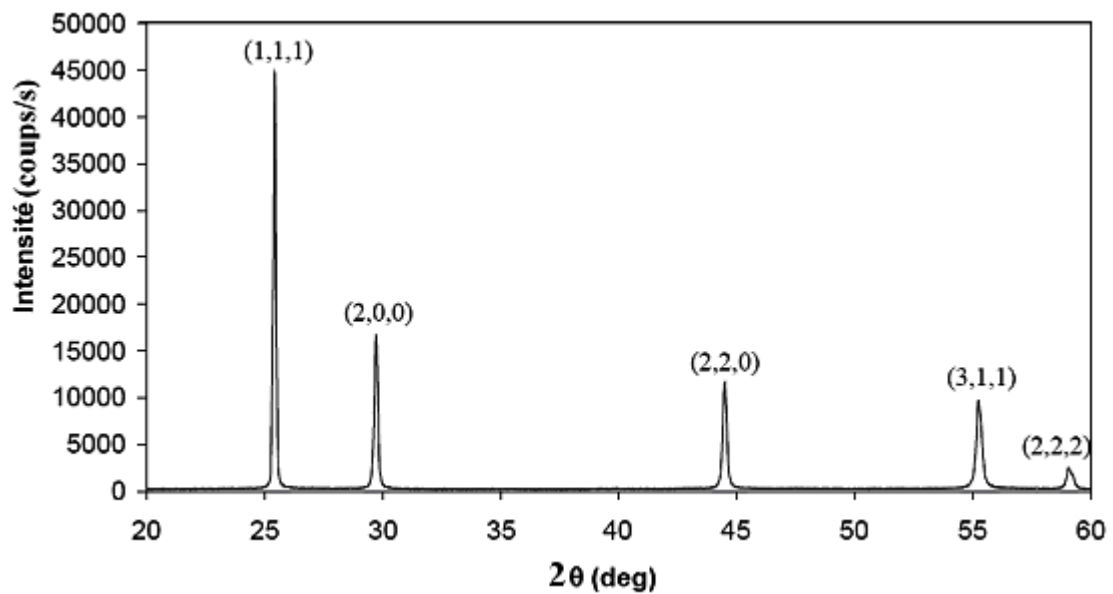


Figure II-16 : Diffractogramme X d'une poudre de cuivre, chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).

La diffraction de rayons X est donc une technique permettant de caractériser les différentes phases cristallines contenues dans un échantillon, et de suivre leur évolution lorsque l'échantillon est soumis à divers traitements [56].

II.2.3.2. Effet de taille et microdéformations

Il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction. Il s'agit de :

- L'effet de taille
- L'effet des distorsions du réseau (microdéformations).

L'élargissement structural des raies est la conséquence de la réduction de la taille des cristallites décrites par une fonction de Cauchy, alors que l'effet des microdéformations est traduit par une fonction de Gauss. L'action simultanée des deux effets donne un profil de raie qui est le produit de convolution des deux fonctions.

Souvent, on relie la largeur d'un pic de diffraction (corrigé de l'élargissement instrumental) à la taille des grains diffractants. C'est pour cela que la formule de Scherrer est souvent appliquée. En fait, cette approche ne prend pas en considération les distorsions (déformations) dans le réseau cristallin, un phénomène qui s'avère important dans notre cas où la taille de nos grains est nanométrique. Cette approche peut être à l'origine d'informations erronées de la taille des domaines cohérents de diffraction, car les microdéformations induisent également un élargissement du pic de diffraction. Les microdéformations sont des nombres sans dimension qui représentent l'écart quadratique moyen des déformations à l'échelle nanométrique telles celles qui existent au voisinage des défauts ponctuels, des cœurs de dislocations, des surfaces, des joints de grains...etc. Elles traduisent l'écart du cristal réel par rapport au cristal parfait.

Contrairement à certaines méthodes telles la méthode de Warren- Averbach, la méthode de la largeur intégrale permet d'avoir accès aux ordres de grandeurs de deux effets qui sont la taille des domaines cohérents de diffraction (cristallites) et celui de la microdéformation.

II.2.3.3. Dispositif expérimental

La DRX a été réalisée au laboratoire de diffraction des rayons X à l'université de Laghouat sur un diffractomètre de marque Philips X'pert en montage θ - 2θ Figure II-17 ; équipé d'un

- générateur à tube avec anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, $V = 40 \text{ KV}$ et $I = 30 \text{ mA}$) qui délivre un faisceau de rayons X polychromatique faisant un angle θ avec le plan de l'échantillon
- le porte-échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal.
- Le détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon en faisant le même angle θ avec le plan de l'échantillon (angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc de 2θ).

L'ensemble générateur + spectromètre est à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X (verres au plomb).

Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir d'un micro-ordinateur (pc) extérieur au caisson.

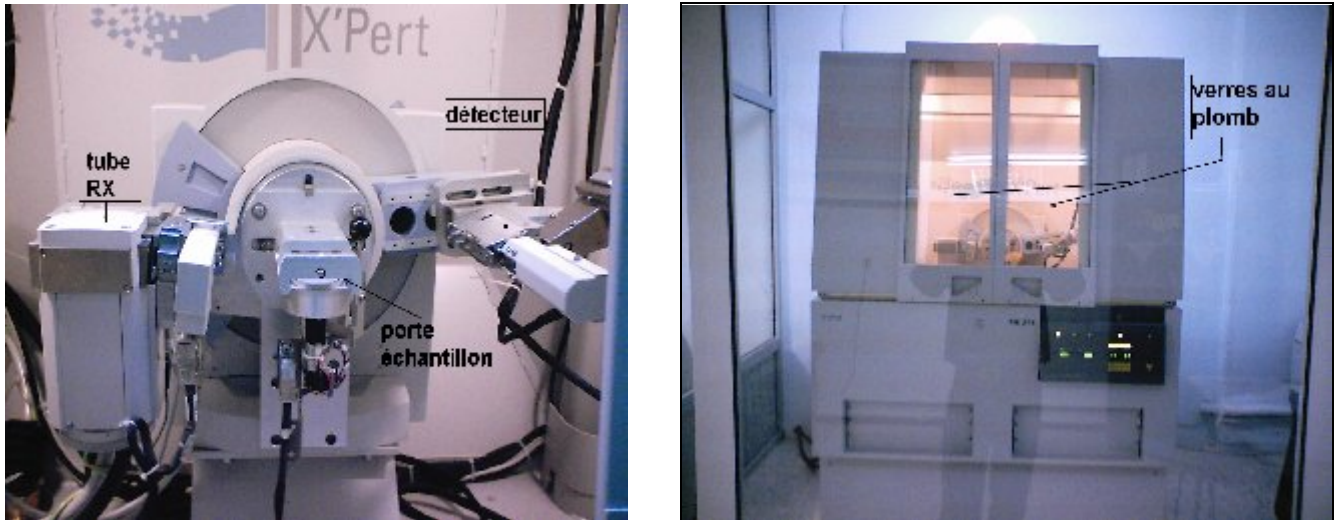


Figure II-17 : Photographies du diffractomètre Philips x'pert et de son goniomètre.

II.2.3.4. Réalisation d'un diffractogramme

Le composé $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ broyé est mis sur le support d'échantillon pour obtenir un échantillon sous forme de disque d'environ 15 mm que l'on évite de lisser en surface pour ne pas créer d'orientation préférentielle des grains qui conduirait alors à favoriser certains plans de diffraction figure.

Les conditions de réalisation du diffractogramme :

- 1- réglage de la puissance du générateur (Kv et mA)
- 2- vitesse de balayage en $^{\circ}/\text{mm}$
- 3- domaine de balayage : angle de départ – angle de fin

Sont induites dans le programme de pilotage du diffractomètre, l'échantillon est placé sur le passeur automatique. Les vitres sont refermées. On déclenche alors l'acquisition du diffractogramme depuis le Pc.

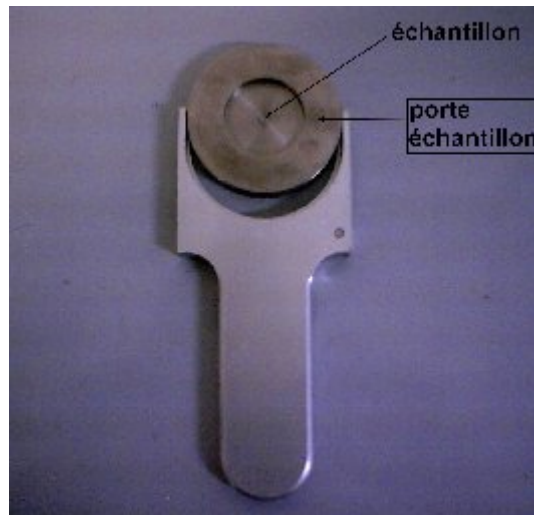


Figure II-18 : porte échantillon

II.2.3.5 Traitement des diffractogrammes

II.2.3.5.1 Le logiciel X Powder

Le traitement des diffractogrammes peut être effectué avec le logiciel X Powder, Il permet dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement de chaque pic par un habillage constitué de gaussiennes et de lorentziennes. Les principaux paramètres d'ajustement obtenus sont les positions de chaque pic ainsi que leur largeur à mi-hauteur. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les paramètres de maille et la taille moyenne des grains diffractants ainsi que les microdéformations en utilisant la méthode de Williamson et Hall [58].

Méthode de Williamson-hall

Cette méthode permet d'apporter des données qualitatives sur l'évolution de la taille des domaines cohérents de diffraction et du taux de microdistorsions de réseau présentes dans le matériau. Le diagramme de Williamson et Hall est une droite dont la pente traduit le taux moyen apparent de microdistorsions de réseau et l'ordonnée à l'origine la dimension moyenne apparente des domaines cohérents de diffraction dans la direction perpendiculaire aux plans **(hkl)** considérés.

La représentation de Williamson-Hall [59], permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Ce diagramme consiste à représenter $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$.

On a :

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \\ \varepsilon &= \frac{\Delta(2\theta)}{4 \cdot \tan(\theta)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \Leftrightarrow \beta^* = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{d^*}{2}$$

β : représente la largeur intégrale dans le réseau réel, exprimée en radian

β^* : représente la largeur intégrale dans le réseau réciproque, exprimée nm^{-1}

ε : Pente

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et al (1958) [60].

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ . Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la figure II-9

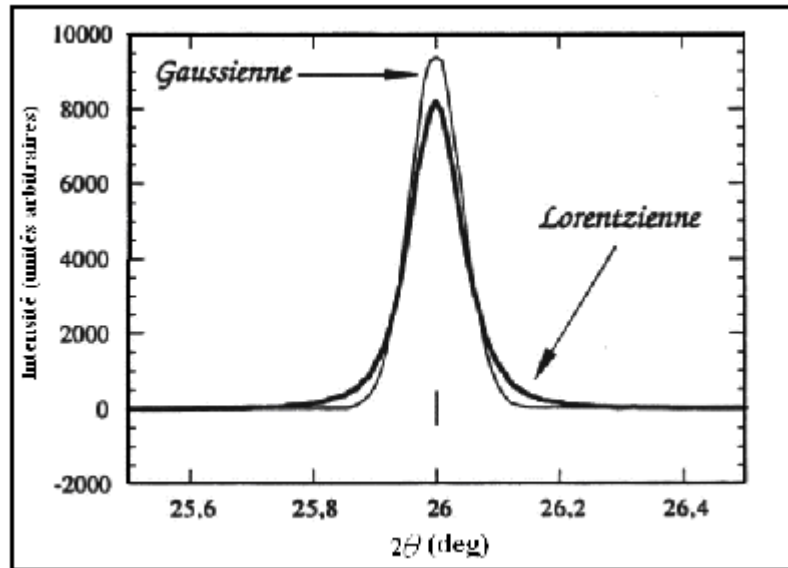


Figure II-19 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien d'après [61]

La fonction gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2}$$

La fonction lorentzien est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right)}$$

La fonction Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\}$$

Où erf est la fonction d'erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [62], qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne, soit :

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

η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

B- En température

Afin d'identifier les transformations produites lors du traitement effectué, en ATD, sur la structure des poudres préalablement trempé. Nous avons utilisé un diffractomètre de type X'pert Pro, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, offrant la possibilité de travailler en température de l'ambiante à 1200°C. Nous avons effectué différents traitements de chauffage la vitesse de 10°C/min.

II.2.4 Analyse thermique différentielle (ATD)

II.2.4.1 Introduction

L'analyse thermique différentielle a connu ses premières applications au verre en 1916 pour l'étude du refroidissement d'un verre à glace [63] et elle fut utilisée plus largement quelques années plus tard dans les travaux de Tool et ses collaborateurs [64] sur les effets thermiques apparaissant dans le domaine de transformation. Depuis, l'analyse thermique différentielle a connu une très large utilisation dans la recherche et la technologie verrières.

II.2.4.2 Méthode

La méthode d'A. T. D. est très simple. Elle consiste à chauffer dans les conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique. Les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de températures entre ceux-ci. Les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque échantillon. La température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple, et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température. Cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques du corps étudié

II.2.4.3 Appareillage

Les appareils utilisés pour l'A. T. D. peuvent se répartir en plusieurs catégories [65] :

- les appareils qui permettent de faire seulement une analyse qualitative : ils sont de construction simple, ont une très bonne résolution et une bonne précision de température ;
- les appareils qui permettent de faire une analyse quantitative : ils donnent des résultats très reproductibles et la possibilité de relier la hauteur ou l'aire du pic à la quantité de substance réagissant ;
- les appareils qui permettent de faire des mesures calorimétriques. Quoique plus complexes que les précédents, ils sont basés sur le même principe d'une mesure différentielle.

II.2.4.4 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est de marque SETARAM, situé au laboratoire de science des matériaux à la faculté de génie mécanique, qui permet de réaliser des analyses jusqu'à 1600°C. Les échantillons sont découpés et placés dans un creuset en alumine sous atmosphère d'argon pendant le chauffage / refroidissement, (poids d'environ 40-50mg), la vitesse de balayage utilisée est de 10°C /min. un deuxième creuset, vide, jouant le rôle de référence. Chacun des deux creusets est positionné dans l'enceinte de l'appareil, au niveau d'un thermocouple. Une cellule mesure en permanence la différence de température ΔT entre échantillon et référence Figure II-20. Toute transformation exo ou endothermique de l'échantillon se manifeste par un pic sur la courbe représentant ΔT en fonction de la température. Le signal de sortie de l'ATD est donc une tension car mesuré par les thermocouples. Une courbe ATD représente la différence de température ΔT (en $\mu V/mg$ ou en μV) en fonction du temps ou de la température.

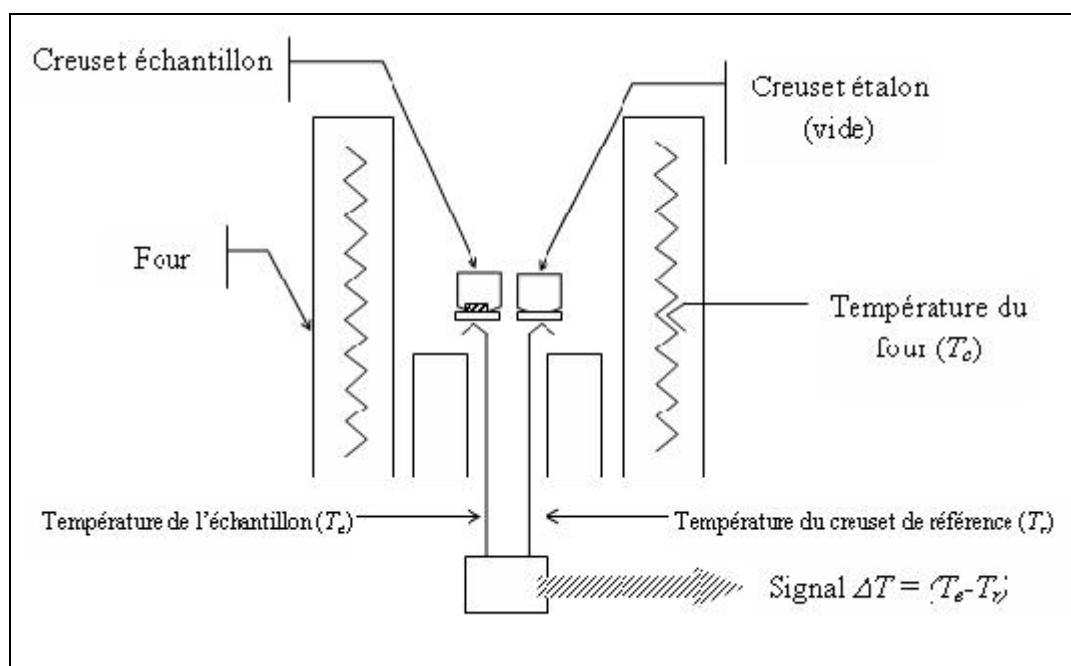


Figure II-20 : Schéma du principe de mesure ATD

Chapitre III

caractérisation et interprétation des résultats

III.1 Synthèse et étude de l'alliage granulaire $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

L'alliage granulaire $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ a été élaboré par broyage direct d'un mélange de poudres de cuivre, aluminium et de nickel. Le broyage effectué dans les conditions énoncées dans le chapitre II a été prolongé jusqu'à 60h.

III.1.2 Évolution de la morphologie de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ durant le broyage

La Figure III-1 montre la morphologie des poudres initiales de cuivre, Aluminium et de Nickel. Les Poudres de cuivre et d'Aluminium sont constituées de particules sphériques dont la taille varie entre 50 et 100 μm pour le cuivre, et une taille moyenne de l'ordre de 40 μm pour l'Aluminium. La poudre de Nickel est constituée de petites particules dont la taille moyenne et de l'ordre de quelque micron

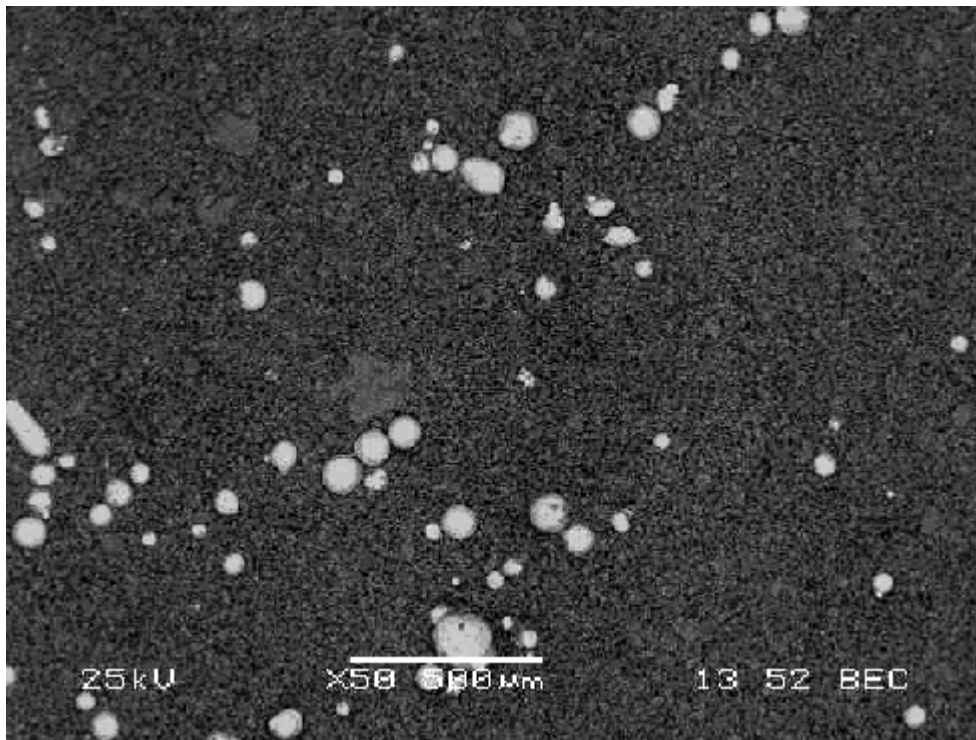


Figure III-1 : Morphologie des poudres initiales de Cu, AL et de Ni observées au microscope électronique à balayage.

Après 10h de broyage Figure III-2, on constate que la taille des particules qui constituent la poudre est beaucoup plus importante, de l'ordre de 100 à 200 μm . Après 20h de broyage Figure III-3, la taille des particules de poudre a augmenté et on observe des agrégats dont la taille peut atteindre 400à1000 μm .

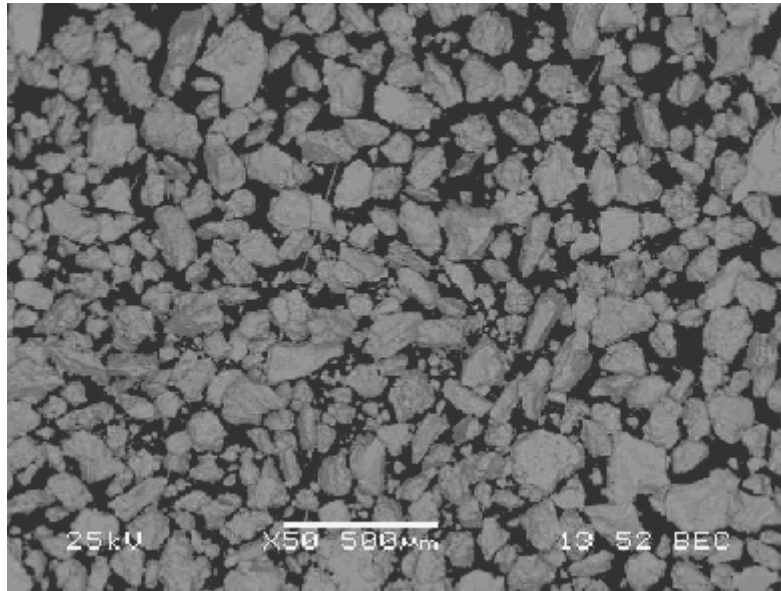


Figure III-2 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 10 h de broyage.

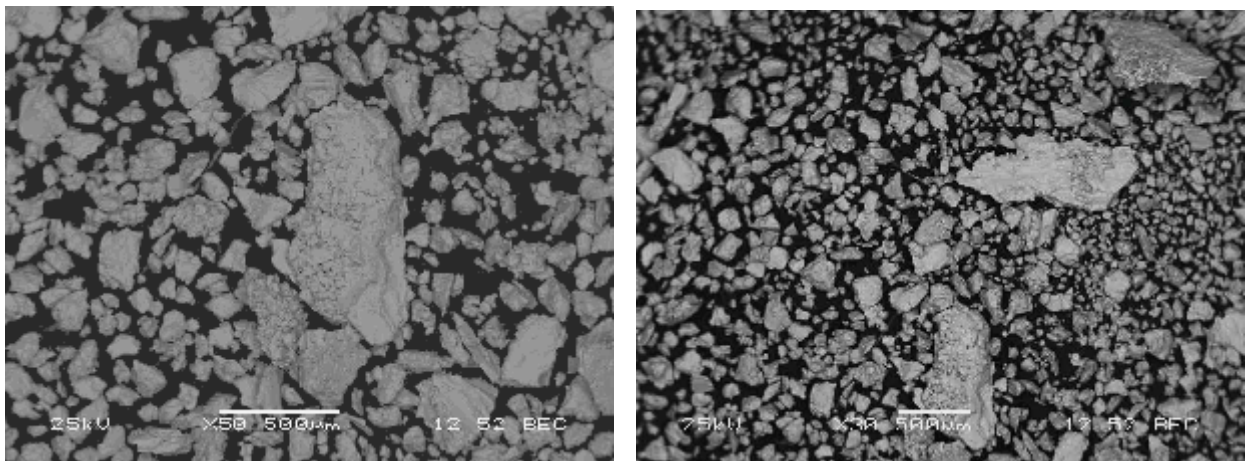


Figure III-3 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 20 h de broyage.

L'analyse moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) après 20h de broyage, a permis de mettre en évidence une différence de concentration par rapport a la composition initiale Figure III-4.

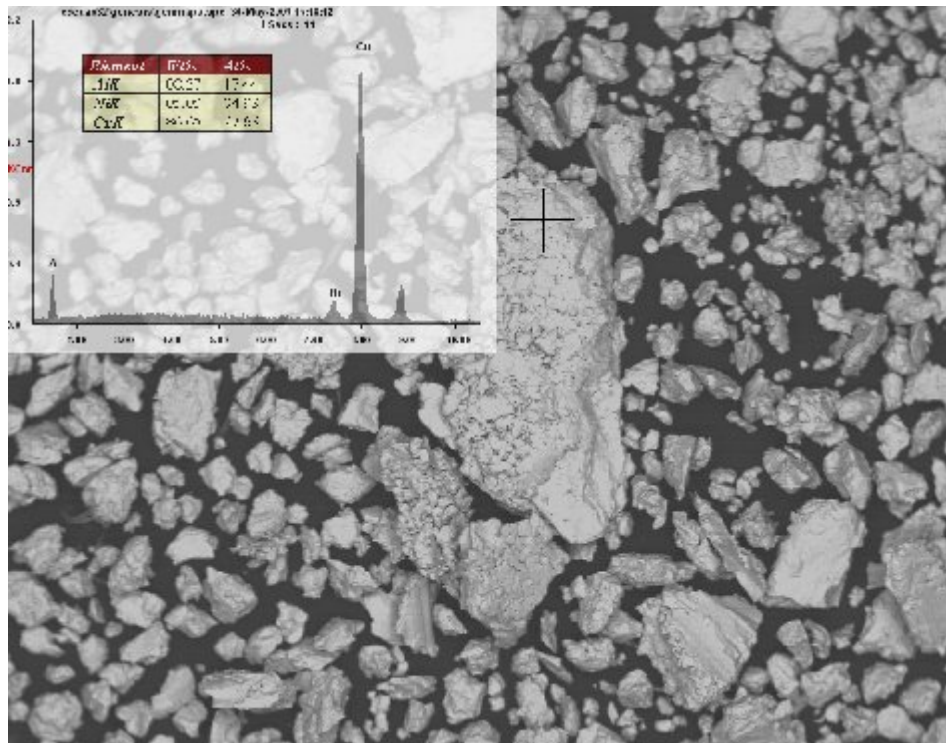


Figure III-4 : Analyse d'une particule de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ par EDX après 20h de broyage

Après 30 h de broyage la taille des particules est plus faible que celle observée a 20 h de broyage, le nombre d'agrégats de taille importante est beaucoup moins élevé Figure III-5.

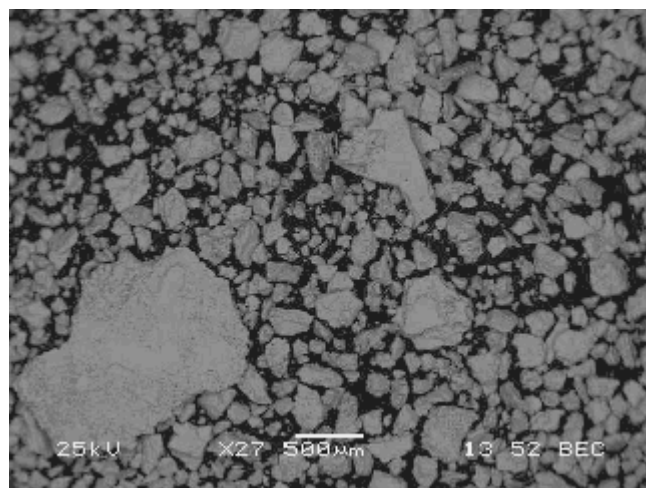


Figure III-5 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 30 h de broyage.

Il a été mentionné dans le chapitre I que la taille des particules de poudre résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudure et on constate en effet sur la Figure III-6 que la formation des particules résulte d'une agglomération de particules plus petites.

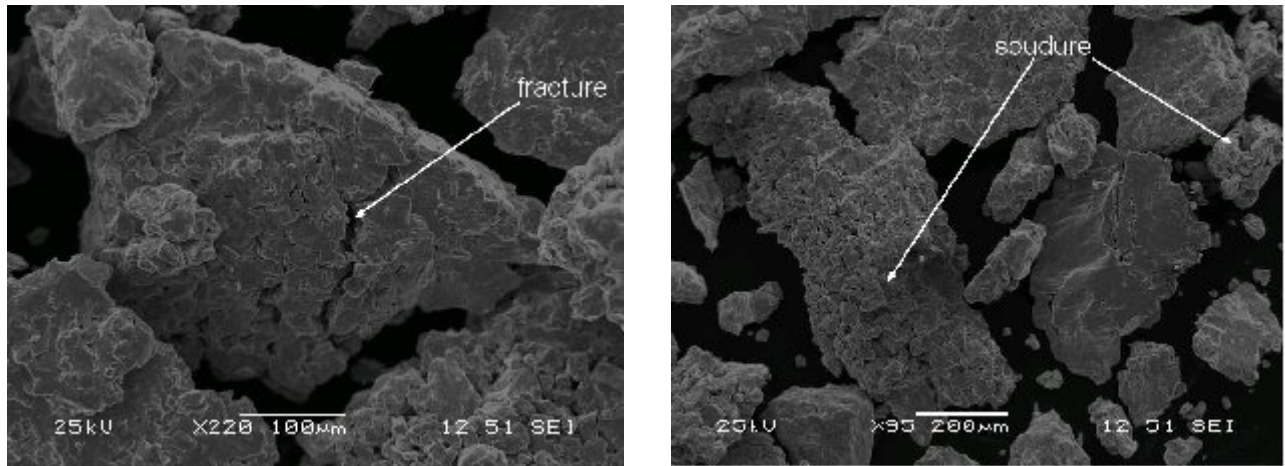


Figure III-6 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après 40 h de broyage.

Les images des poudres broyées 50h et 60h sont représentées respectivement sur la Figures III-7. Après 50h de broyage on note la présence de particules dont la taille n'est pas totalement homogène, comprise entre 50 à 200 μm Figure III-7 A.

Le broyage prolongé jusqu'à 60h conduit à des agglomérats de particules. une évolution de la microstructure des poudres de cuivre, aluminium et de nickel ainsi qu'une meilleur uniformité du mélange sont obtenues à l'échelle du 50 à 100 μm Figure III-7 B.

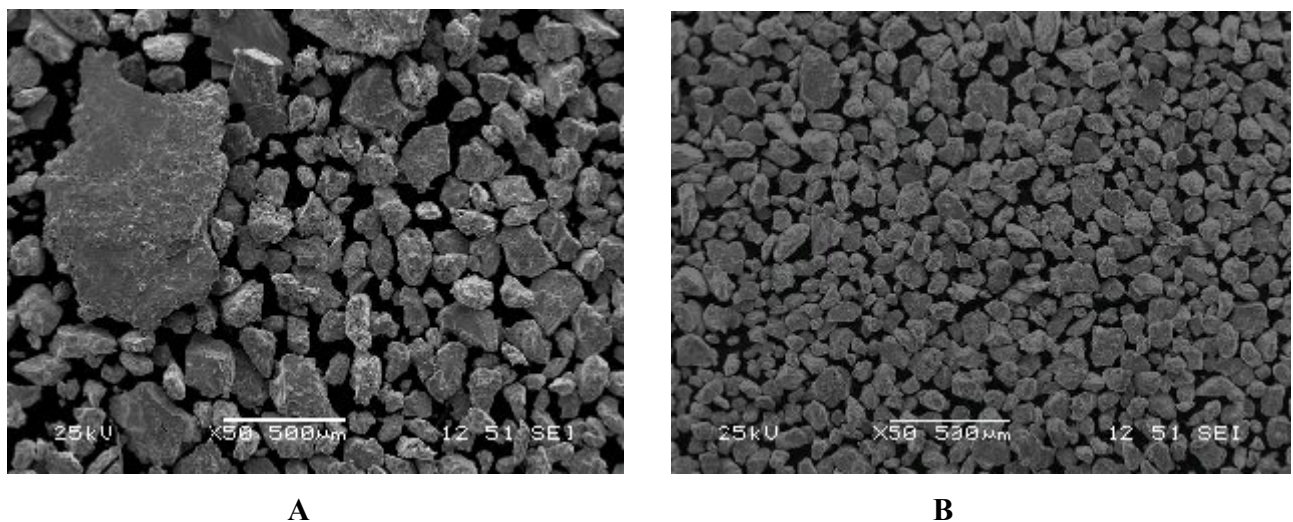


Figure III-7 : Morphologie de la poudre de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$: (A)- 50 h de broyage, (B)- 60 h de broyage

L'analyse moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) après 60h de broyage, a permis de mettre en évidence une concentration proche à la composition initiale Figure III-8.

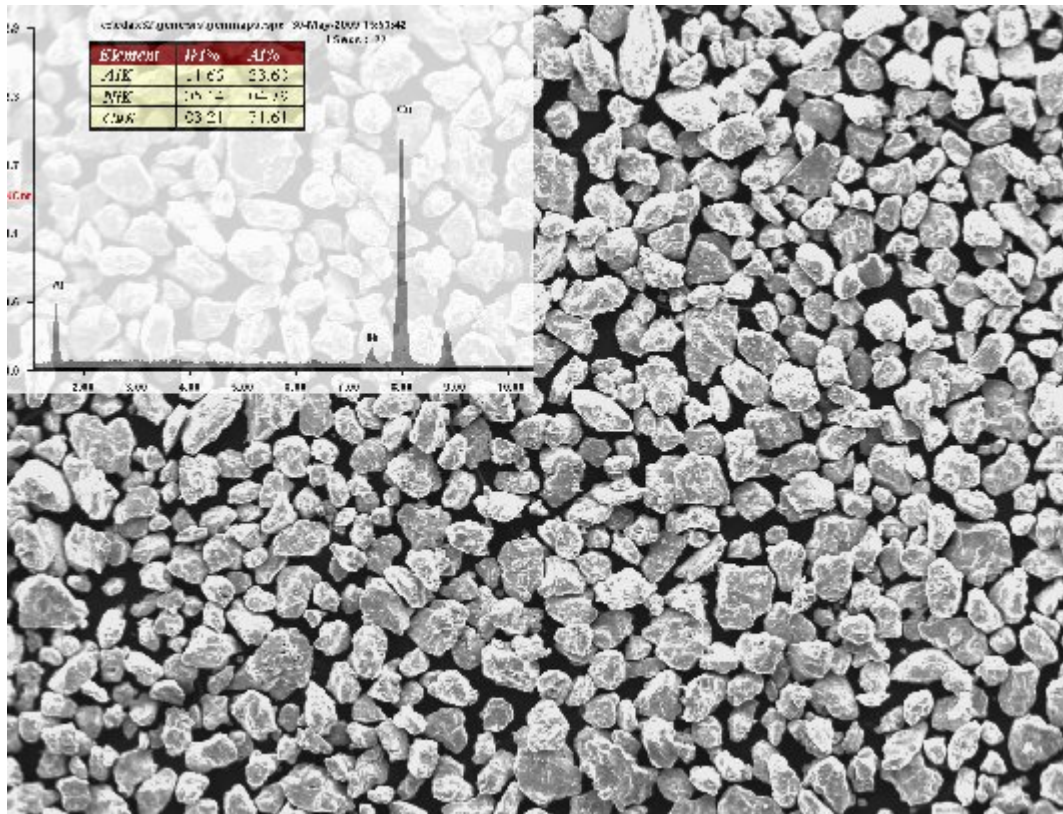


Figure III-8 : Analyse moyenne de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ par EDX après 60h de broyage

III.2 Évolution structurale de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ durant le broyage

Les diffractogrammes présentés sur la figure III-9 montrent l'évolution durant le broyage, des phases en présence dans la poudre CuAlNi . Le diffractogramme de la poudre initiale présente des pics de diffraction des plans $\{(111), (200), (220), (311), (222)\}$ pour le cuivre (Cu-cfc) et ceux de l'aluminium et du nickel $\{(111), (200), (220), (311)\}$ (Les paramètres de maille mesurés, respectivement de 0,360 nm pour le cuivre et de 0,403 nm pour l'aluminium et 0,353 pour le nickel, Ceux-ci correspondent parfaitement aux valeurs du cuivre et d'aluminium et du nickel.

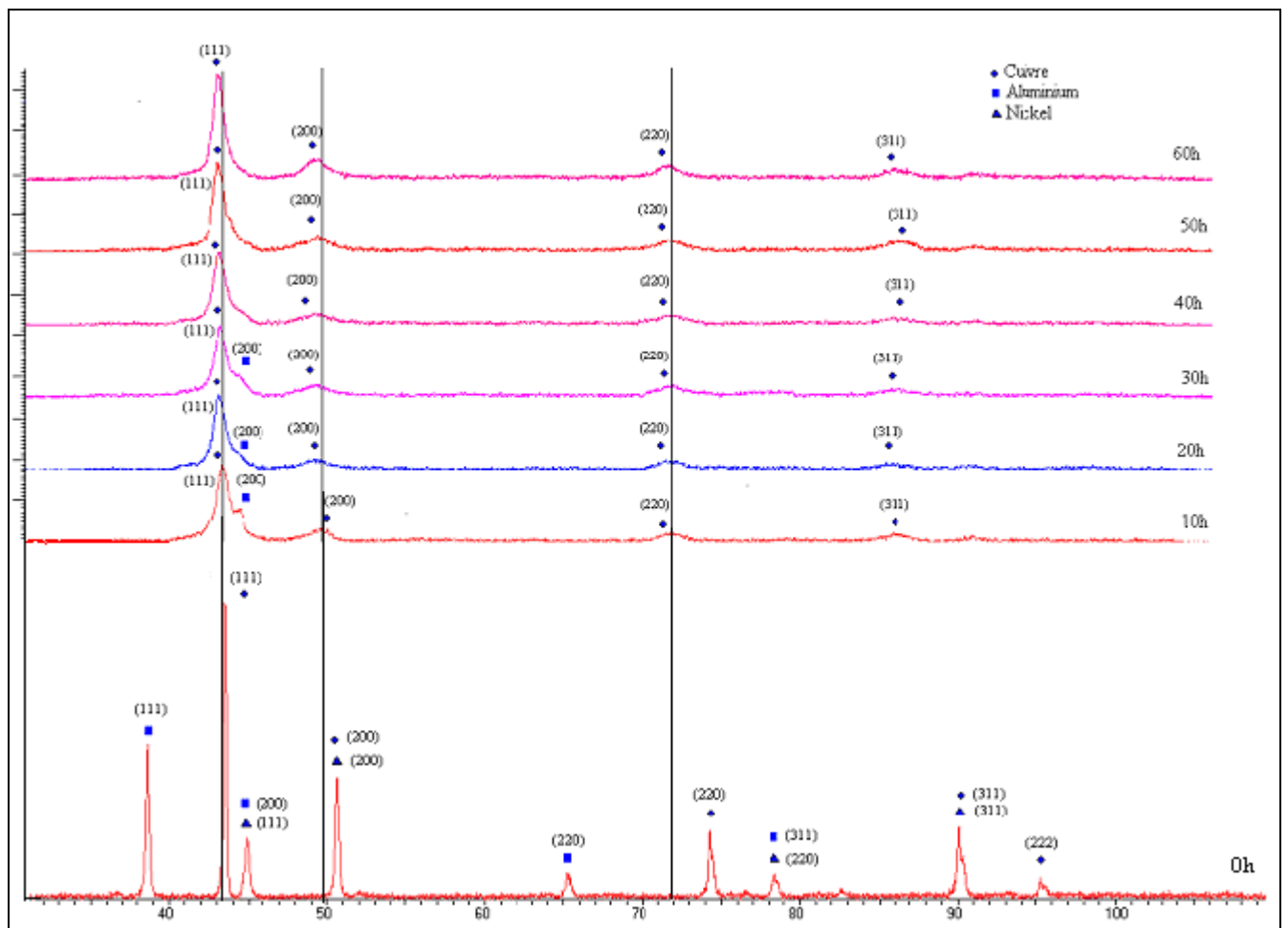
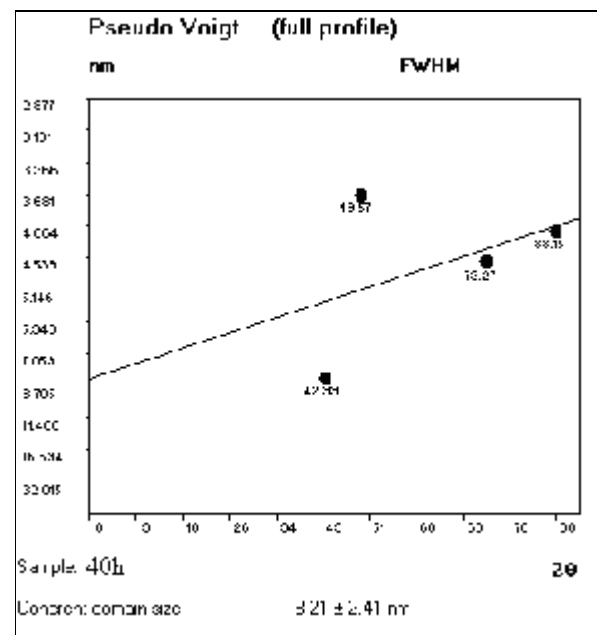
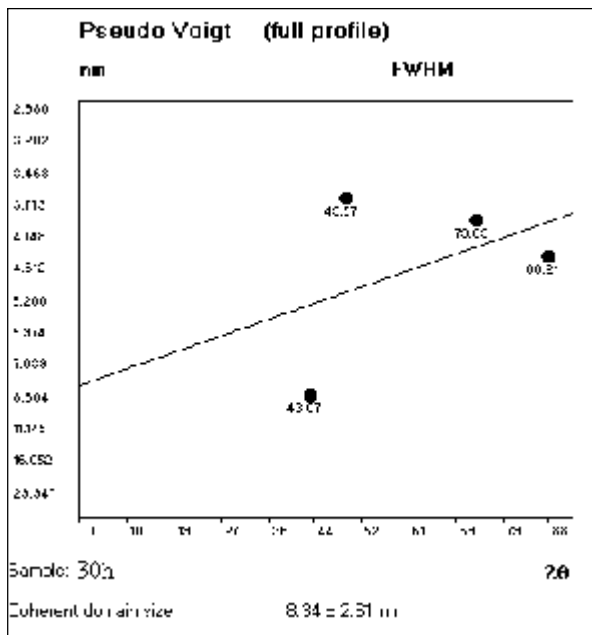
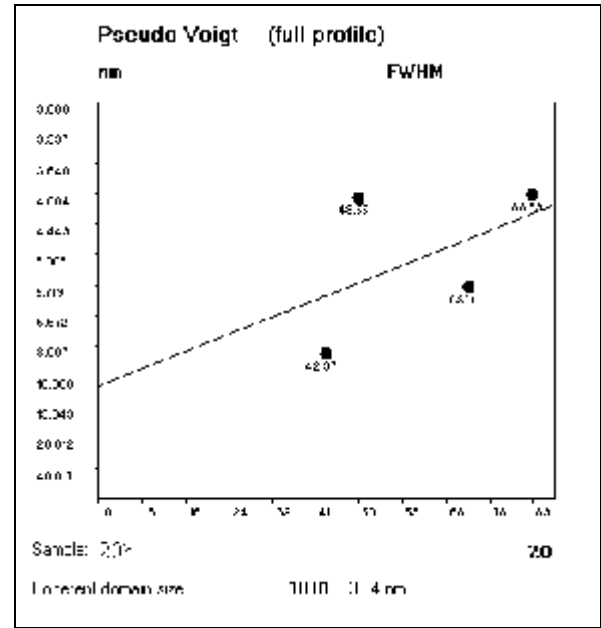
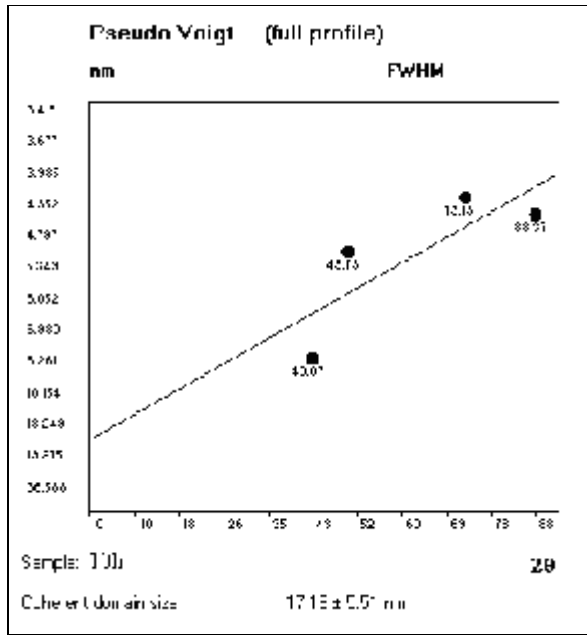


Figure III-9 : Diffractogramme des poudres du mélange $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ pour différents temps de broyage

Cependant, aucun pic de nickel n'est observé à partir de 10 heures de broyage, un décalage des pics du cuivre est remarqué pour des angles plus élevés à mesure que le temps de broyage augmente. Ce décalage progressif peut être attribué à l'augmentation du paramètre cristallin due à la dissolution de l'aluminium et le nickel dans le cuivre.



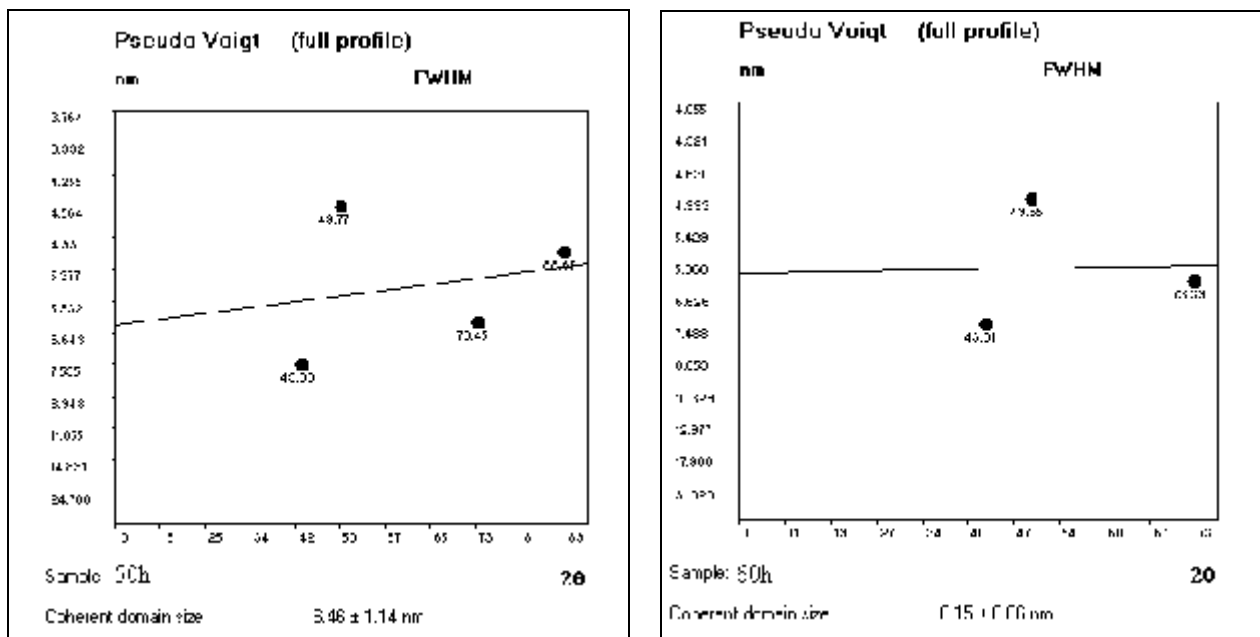


Figure III- 10 : Tracé de la droite de pseudo voigt pour différents temps de broyage

L'augmentation du temps de broyage provoque la diminution de l'intensité des pics de diffraction. Après 30h de broyage, on constate la disparition complète des pics de l'aluminium et du nickel : seuls les pics de la phase de Cu sont observés, Ce phénomène a déjà été observé dans les travaux de [56,57]. On remarque un décalage des pics de cuivre vers les petits angles ainsi que leur élargissement. Le décalage progressif des pics de cuivre est attribué à une mise en solution des atomes d'aluminium et de nickel dans le cuivre.

L'élargissement des pics de cuivre est dû à une réduction de la taille des domaines diffractants et aux nombreuses contraintes introduites dans le réseau durant le broyage Figure III-11. La mise en solution des atomes de Nickel et d'aluminium provoque donc l'augmentation du paramètre de maille du cuivre (Cu-cfc). La figure III-12 présente l'évolution du paramètre de maille du cuivre en fonction du temps de broyage. Celui-ci augmente dans les premières heures de broyage puis semble atteindre une valeur stationnaire.

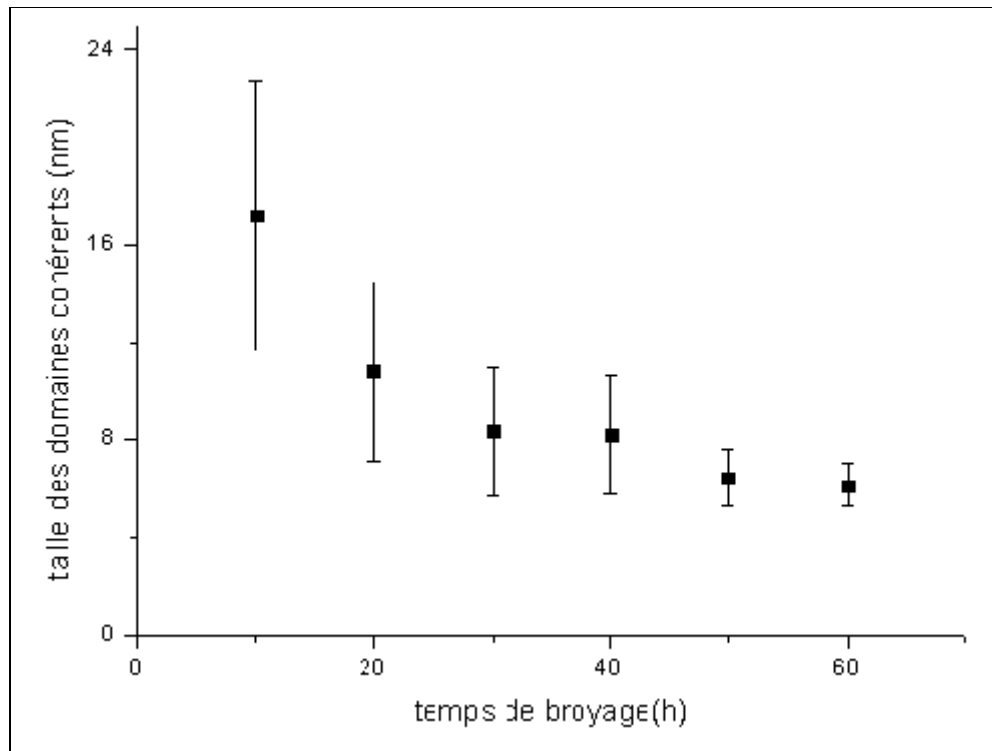


Figure III-11 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction du temps de broyage

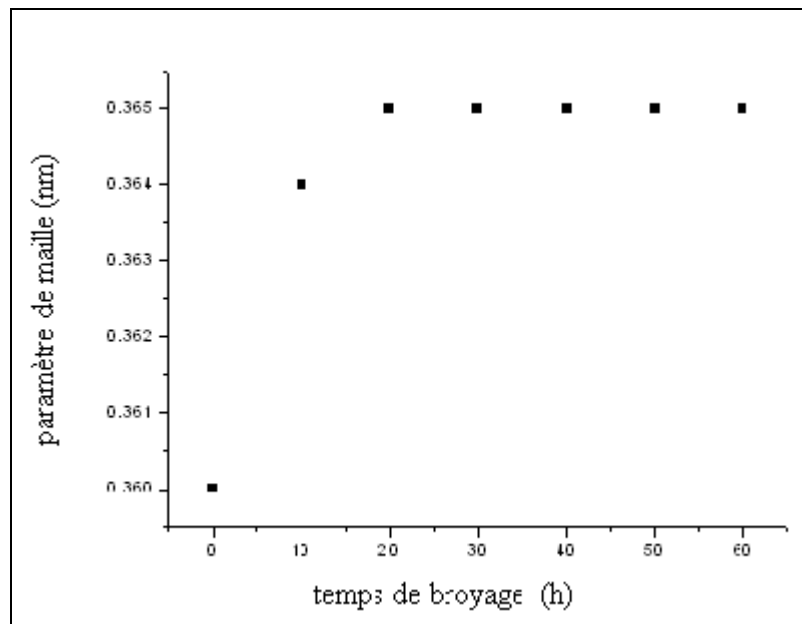


Figure III-12: Évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

III.3 Étude microstructurale de la structure d'équilibre

La figure III-13 présente la microstructure de l'alliage après laminage a chaud (750°C).

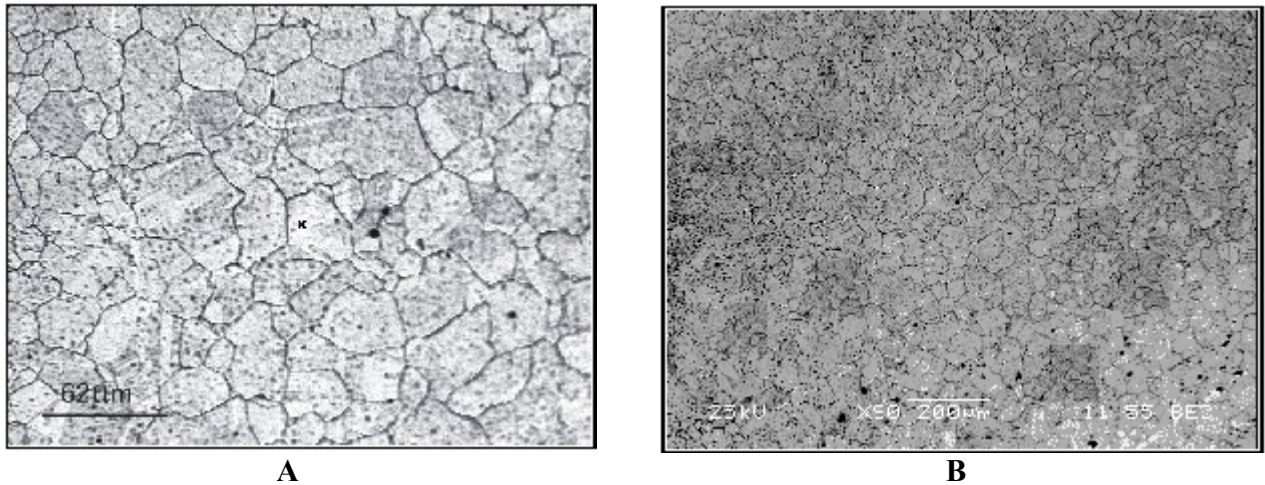
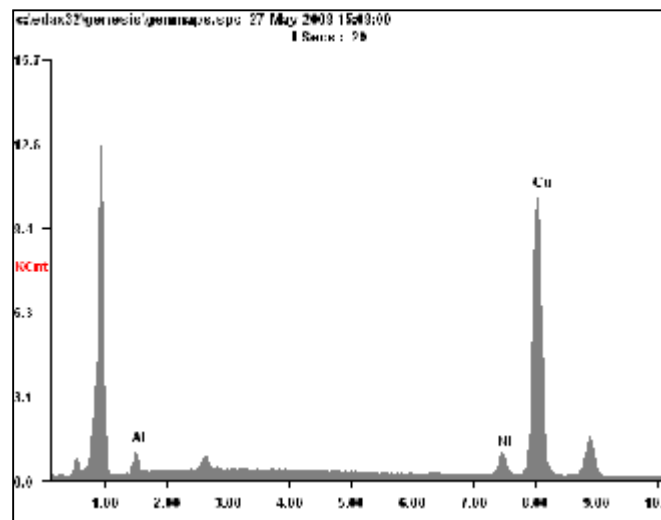


Figure III-13 : Micrographie de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ après laminage a chaud



Dans cet état, l'alliage est formé de petit grains ($<50 \mu\text{m}$), des précipités de très petite taille sont observés même après le traitement thermique, ils ne sont pas donc le résultat d'une précipitation qui aurait lieu au cours du traitement thermique lui-même, mais sont plus probablement liés au procédé de fabrication, ces précipités sont nombreux et distribués de façon aléatoire.

L'observation de la structure métallographique à l'équilibre de l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ (Figure III-14) obtenue après le traitement d'homogénéisation de 20 heures à 950°C montre que la forme des grains de la phase α tend vers une morphologie cellulaire arrondie figure III-14 A.

L'eutectoïde situé entre les cellules de phase α , se présente sous forme de lamelles. On voit également une concentration de précipités dispersés dans la matrice et aux joints des grains Figure III-14 B.

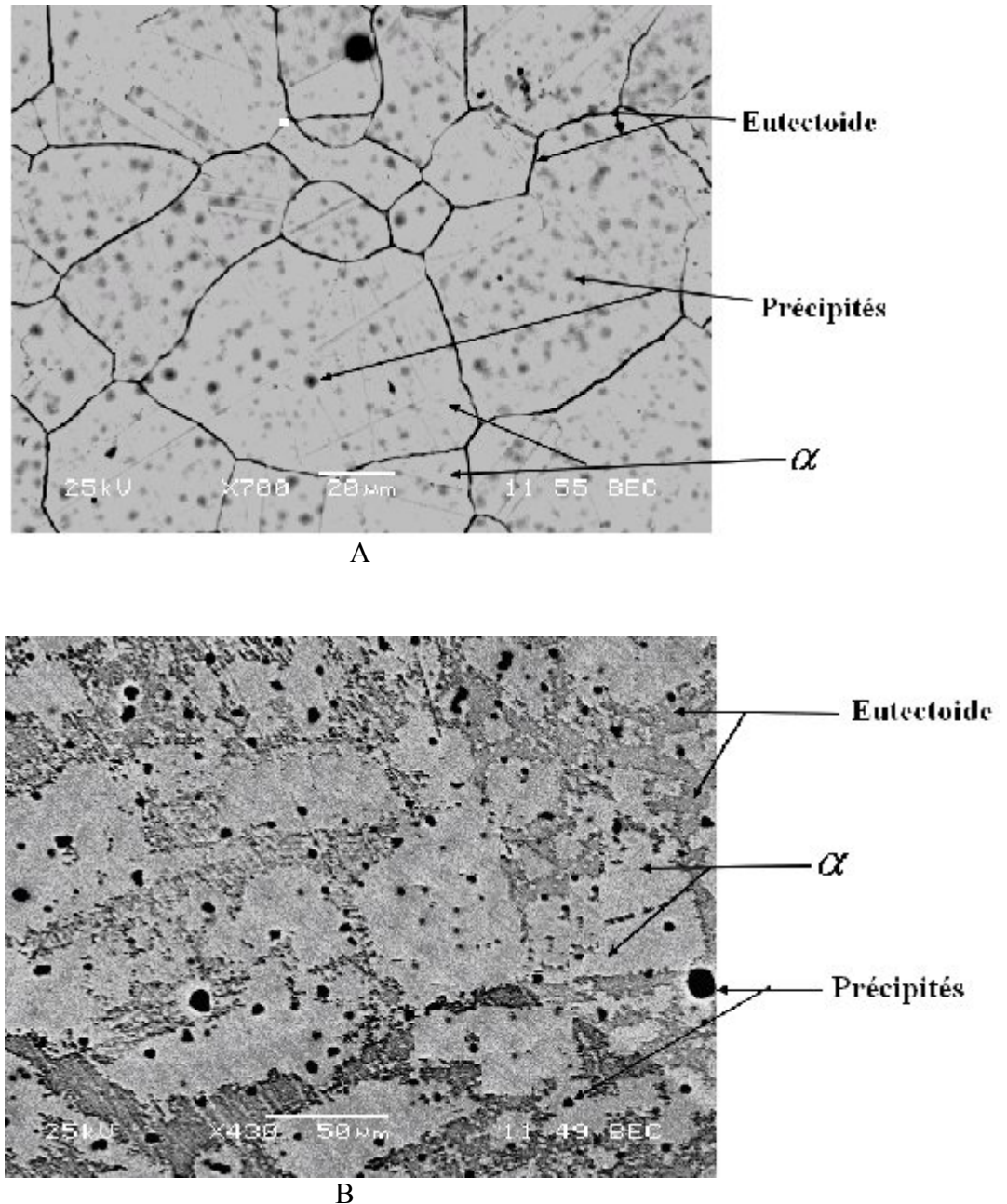


Figure III-14 : Micrographie électronique à balayage de la structure d'équilibre de l'alliage Cu₈₄Al₁₂Ni₄

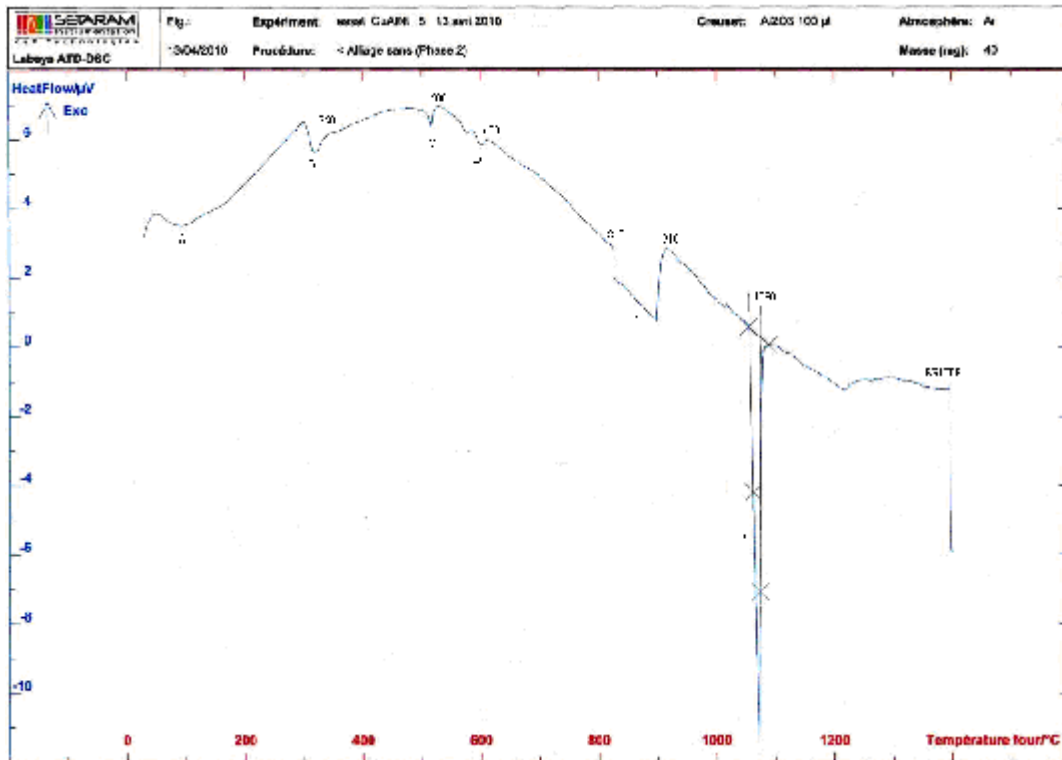


Figure III-15 : Thermogramme de chauffage de la structure d'équilibre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

Le Thermogramme obtenu de l'alliage après un traitement thermique d'homogénéisation montre une première évolution (évolution A) relative à la transformation $(\alpha_2 + \gamma_2)$, vers 280°C. On enregistre une deuxième évolution de type endothermique qui se termine vers 350°C, cette transformation est attribuée à la redissolution d'une partie de la phase α qui se combine avec γ_2 pour la formation de précipité d'équilibre (Cu_9Al_4). Toutefois, en portant l'échantillon à des températures supérieures, vers 500°C évolution (C). Les constituants d'équilibre $(\alpha + \gamma_2)$ formés précédemment se combinent pour former la phase $(\alpha + \beta + \text{NiAl})$. Aux alentours de 610°C apparait une évolution dénommé (D) correspond a la formation de la phase $(\alpha + \beta)$.

En poursuivant le chauffage, on enregistre une évolution plus étalée qui débute vers 810°C et se termine vers 910°C l'évolution (E), correspond a la redissolution du mélange obtenu pour donner la phase β stable à haute température cette transformation est le produit d'une réaction $\alpha + \beta \rightarrow \beta$

Entre 1050 °C et 1090°C le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique très fin, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon (pic de fusion), et la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ 13.4710 $\mu\text{v.s/mg}$.

III.4 Étude microstructurale de la structure de trempe

Le traitement thermique à la température de 900°C, suivie d'une trempe à l'eau, a conduit à un mélange de deux types de martensite ($\beta' + \beta_1$).

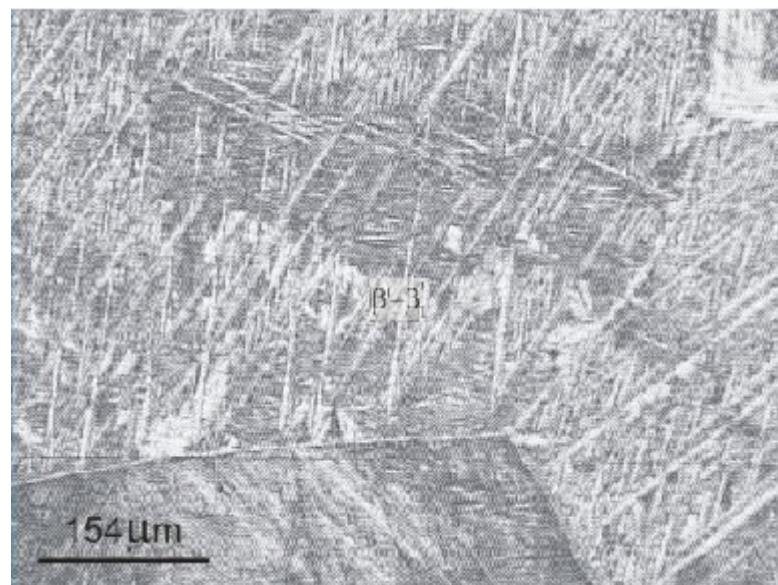
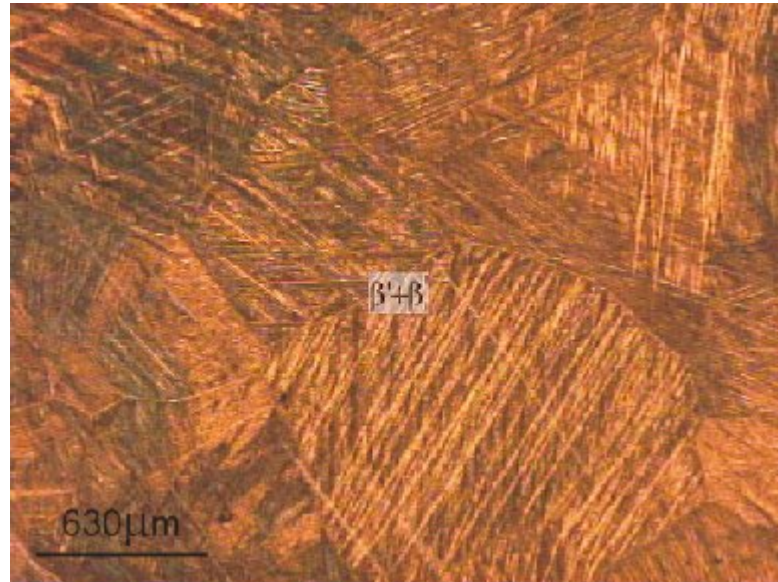


Figure III-16 : Micrographie optique de la structure hors équilibre Cu₈₄Al₁₂Ni₄

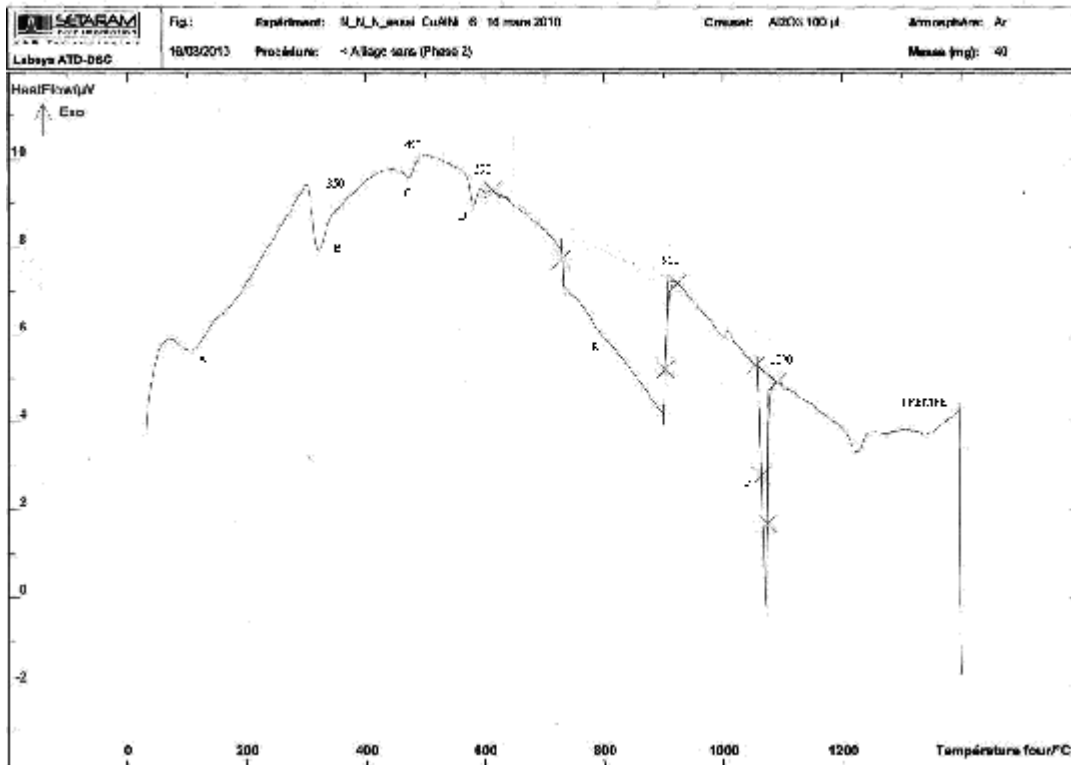


Figure III-17 : Thermogramme de chauffage de la structure Hors équilibre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$

L'étude de la structure de trempe comporte un cycle de chauffage à la vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère contrôlée d'argon. Le cycle consiste en un chauffage entre l'ambiante et $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Comme le montre la figure III-17.

Dans le cas de la structure hors équilibre, on enregistre aux environs de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ une première transformation correspondant à la réversion de la phase β'_1 en phase β' , ($\beta'_1 \rightarrow \beta'$). Cette transformation dénommée (A) se manifeste par l'apparition d'une évolution du type endothermique.

Durant l'étape de chauffage l'évolution (A) est suivie par une évolution dénommée (B), qui correspond à la formation de précipités responsable des phénomènes de vieillissement en phase β_1 , la transformation suivante, l'évolution (C) correspond à la transformation inverse de la martensite β' en phase métastable β , cette évolution est suivie par la transformation (D), laquelle correspond à la transformation des phases ($\alpha + \gamma_2$).

Aux alentours de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, apparaît une évolution très étalée dénommée (E), correspond à la phase β stable à haute température dont la variation d'enthalpie est d'environ $60.4220\text{ }\mu\text{v}\cdot\text{s}/\text{mg}$, cette transformation est le produit d'une réaction $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$.

Entre 1056 °C et 1090°C le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique très fin, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon (pic de fusion), et la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ 6.0317 $\mu\text{v.s/mg}$.

Tableau III-1. Points de transformation de réaction mesures lors d'un traitement en ATD à 10 °C/min

Réaction	Limite d'intégration (°C)	Description
A	150-200	transformation $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$
B	300-400	Formation de précipités responsables des phénomènes de vieillissement en phase β_1
C	450-500	transformation inverse de la martensite β' en phase métastable β
D	550- 590	transformation des phases $\alpha+\gamma_2$
E	600-900	Évolution conduisant a la formation de la phase mère β

III.5 Séquence de transformation dans les alliages $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ de la poudre broyée

Le thermogramme de la poudre initiale obtenu nous a permis de voir les différentes évolutions Figure III-18.

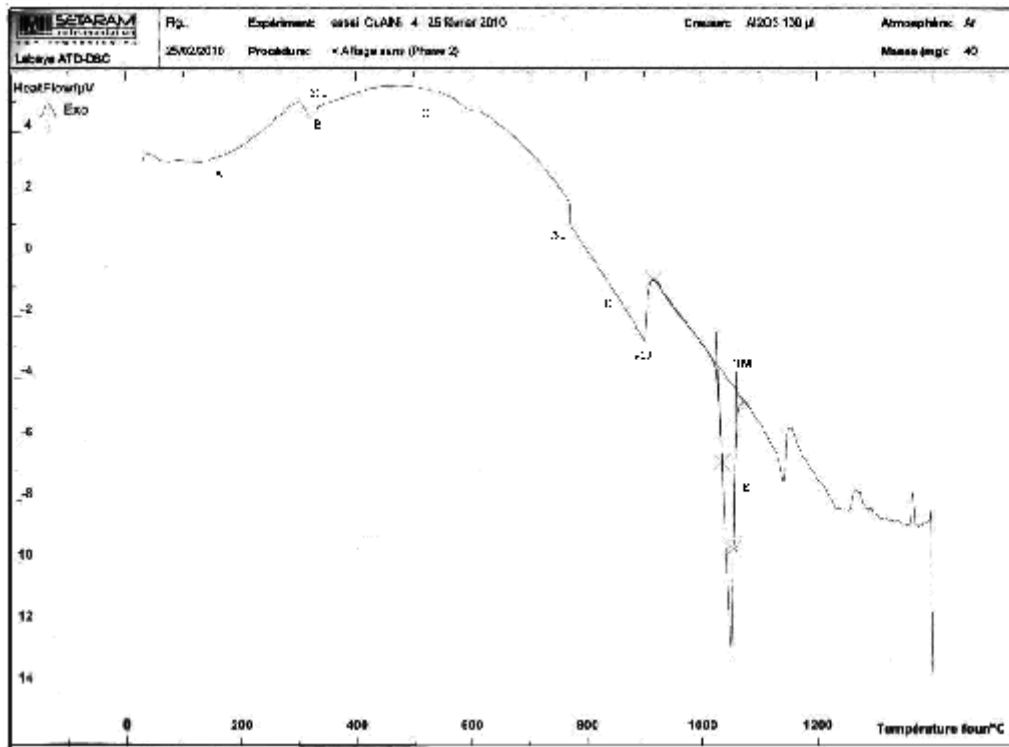


Figure III-18 : Thermogramme de chauffage de la poudre initiale

Au chauffage, on observe une première évolution (A) de type endothermique qui correspond à la transformation de la martensite ($\beta'_1 \rightarrow \beta_1$). La transformation (B) de type endothermique correspond à un domaine de formation de précipités d'équilibre dont la composition est poche de Cu_9Al_4 . De ce fait cette évolution est responsable des phénomènes de vieillissement dans ce type d'alliage, cette zone se situe dans l'intervalle de température compris entre 320 °C et 350 °C. A des températures plus élevées entre 350 °C et 790 °C nous observons une évolution exothermique très étalée correspond à la redissolution de précipités cohérents avec la matrice. En poursuivant le chauffage, Entre 790 °C et 910 °C (évolution D), le mélange obtenu ($\alpha + \gamma_2$) se redissout pour donner la phase β stable à haute température. Entre 1050 °C et 1090°C le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique très fin, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon (pic de fusion), et la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ 15.9987 $\mu\text{v.s/mg}$.

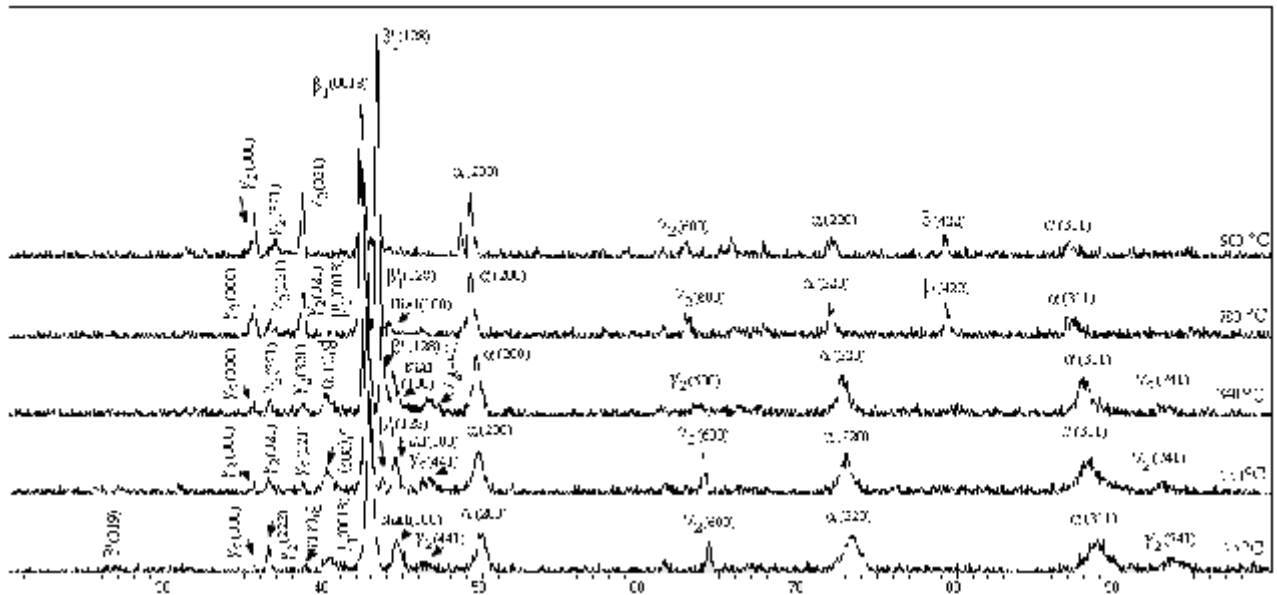


Figure III-19 : Évolution des Diffractogrammes des rayons X de la poudre initiale $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ en fonction de la température du recuit

Les diffractogrammes de rayons X, de la figure III-19, obtenus sur la poudre initiale $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ recuite à 250, 340, 780 et 900°C. Mettent en évidence les différentes évolutions rencontrées au cours du traitement réalisé en ATD. Ainsi, l'alliage CuAlNi à la température ambiante montre une phase stœchiométrique Al_xNi_y qui diffracte suivant le plan (110). Présence également des phases d'équilibre $\gamma_2\text{-CuAl}$ et α . A la température 250 °C, il y'a existence d'un pic relatif à la phase β'_1 .

En augmentant la température de recuit, L'intensité des pics de la phase β'_1 augmente et leur largeur diminue, les pics de la phase α s'affinent et se décalent vers les petits angles de diffraction et leurs intensités augmentent. Comme on peut le voir, la raie relative à cette phase correspondant au plan (200). On note également la disparition des pics relatifs à la phase AlNi , correspond donc avec la dissolution de ce type de précipité.

La présence de la phase β'_1 , avec pour raie principale correspondant au plan (128) montre que le domaine atteint correspond à une structure de phase β .

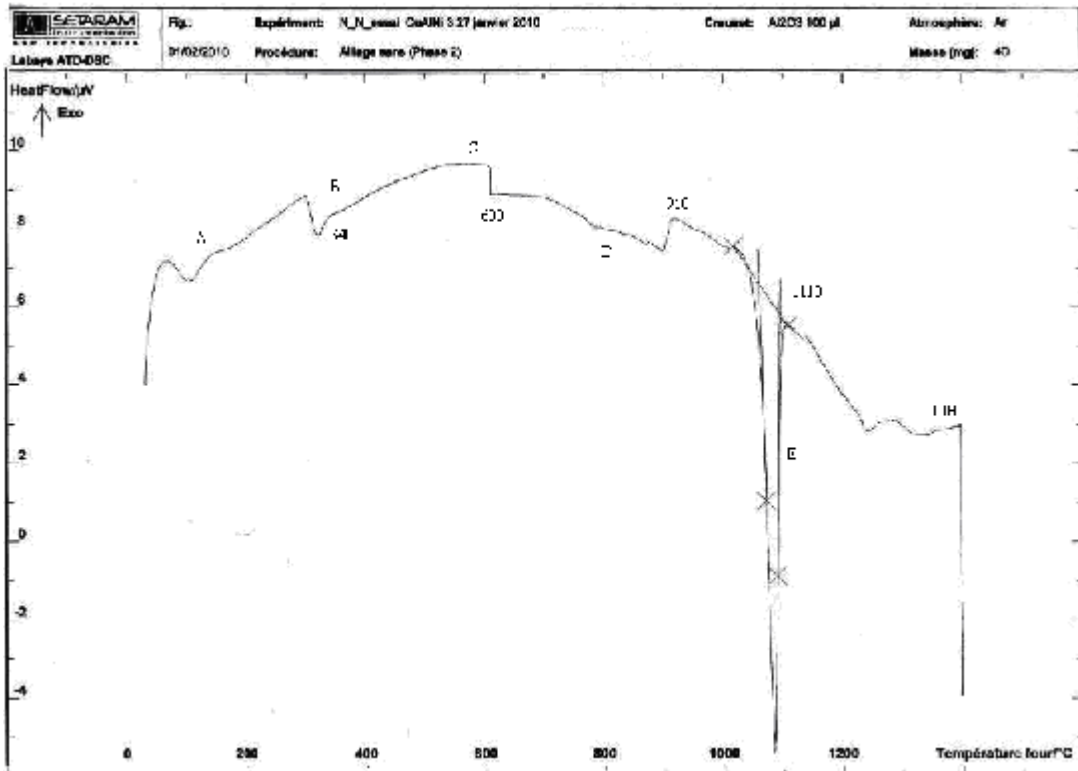


Figure III-20 : Thermogramme de chauffage après 10 h de broyage

Le comportement de la structure trempée de la poudre après 10h de broyage lors d'un chauffage lent ($10\text{ }^{\circ}\text{C /min}$) jusqu'à la température 1400°C est assez similaire à celui de la poudre initiale. Cependant lorsque la température dépasse 340°C l'évolution (C) prend une allure moins étalée que celle de la poudre initiale et qui correspond à la redissolution de précipités cohérents avec la matrice. Pour l'évolution D, cette transformation se trouve décalée vers de plus faible température, elle débute vers 600°C et prend fin vers 910°C .

Le dernier stade (évolution E) on enregistre une transformation endothermique qui correspond à la fusion, et la variation de l'enthalpie qui lui associer est d'environ $22.8941\text{ }\mu\text{W.s/mg}$.

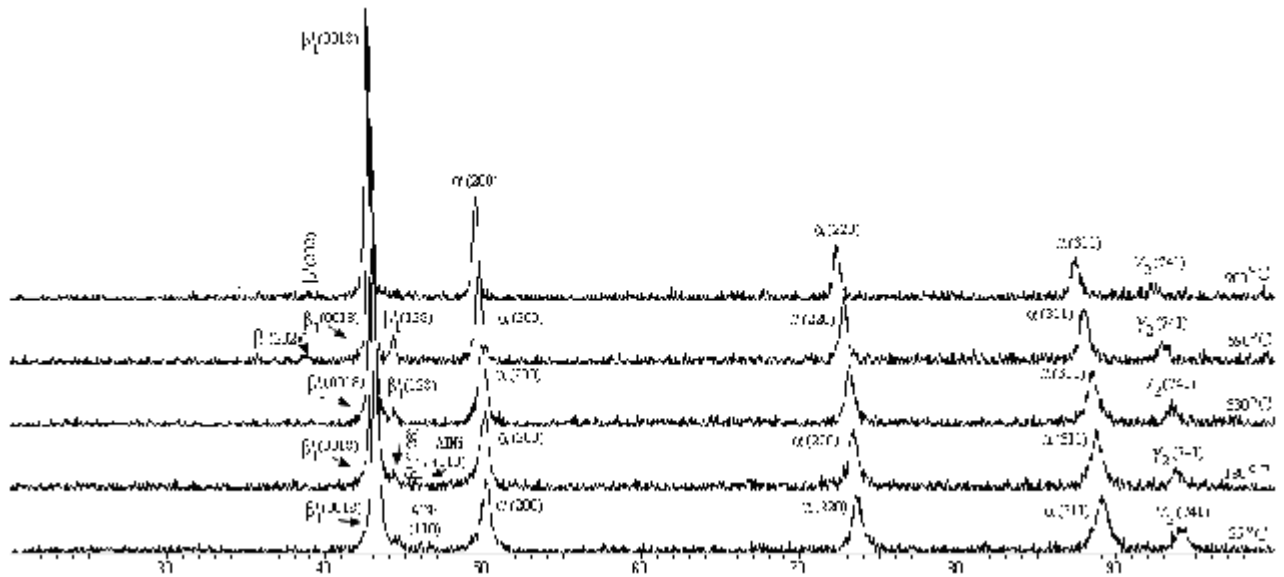


Figure III-21 : Évolution des Diffractogrammes des rayons X de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ broyée 10h en fonction de la température du recuit

Les diffractogrammes des rayons X, de la figure III-21, effectués au cours d'un chauffage de la température ambiante à 900°C. Montrent les phases d'équilibre et hors équilibre formées suite au recuit. On peut voir la présence de la phase AlNi qui diffracte suivant le plan (110) à la température 180°C qui disparaît après par décomposition en constituant d'équilibre, les spectres de diffraction montrent aussi la présence d'une phase β'_1 de type 18R, qui diffracte suivant le plan (128).

En augmentant la température de recuit à 590°C l'intensité du pic β'_1 augmente et présence de la phase β' de type 9R qui suit le plan (202). À la température 900°C, les pics de la phase α qui diffracte suivant les plans (200), (220) et (311) s'affinent et se déplacent vers les petits angles de diffraction. On note également la disparition du pic de la phase β'_1 (128). La présence de la phase β'_1 avec pour raie principale correspondant au plan (0018) et de la phase α montre que le domaine atteint correspond à une structure biphasée formée des phases $\alpha + \beta$

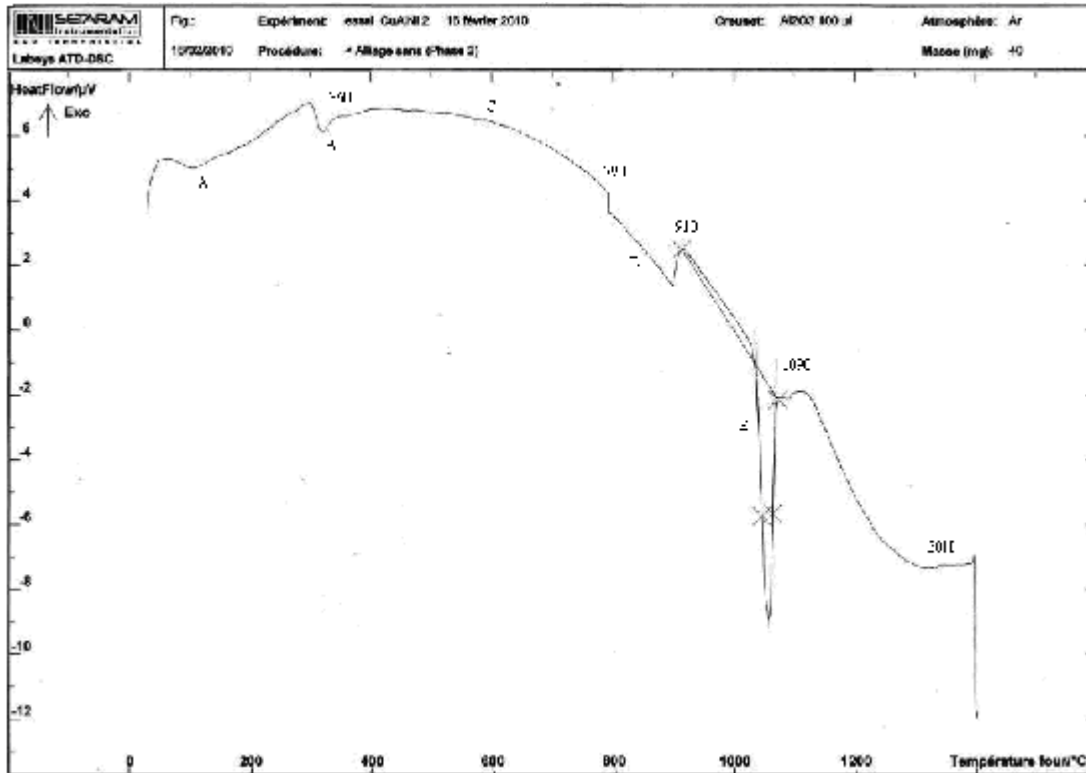


Figure III-22 : Thermogramme de chauffage après 30h de broyage

La courbe de flux de chaleur mesurée sur un échantillon $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$, après 30h de broyage chauffée à ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), présente deux évolutions endothermique vers 180°C et 360°C caractéristiques aux transformations de la martensite ($\beta'_1 \rightarrow \beta_1$) évolution (A). Et La transformation (B) de type endothermique correspond à un domaine de formation de précipités d'équilibre dont la composition est poche de Cu_9Al_4 .

Entre 360°C et 790°C apparaît l'évolution (C) exothermique très étalée, similaire à celle de la poudre initiale et qui correspond à la redissolution de précipités cohérents avec la matrice, suivie d'une transformation (D) qui débute vers 790°C et prend fin vers 910°C associée à la redissolution du mélange obtenu ($\alpha + \gamma_2$) pour donner la phase β stable à haute température. Entre 1020°C et 1090°C le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon, la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ $10.6357 \mu\text{v.s/mg}$.

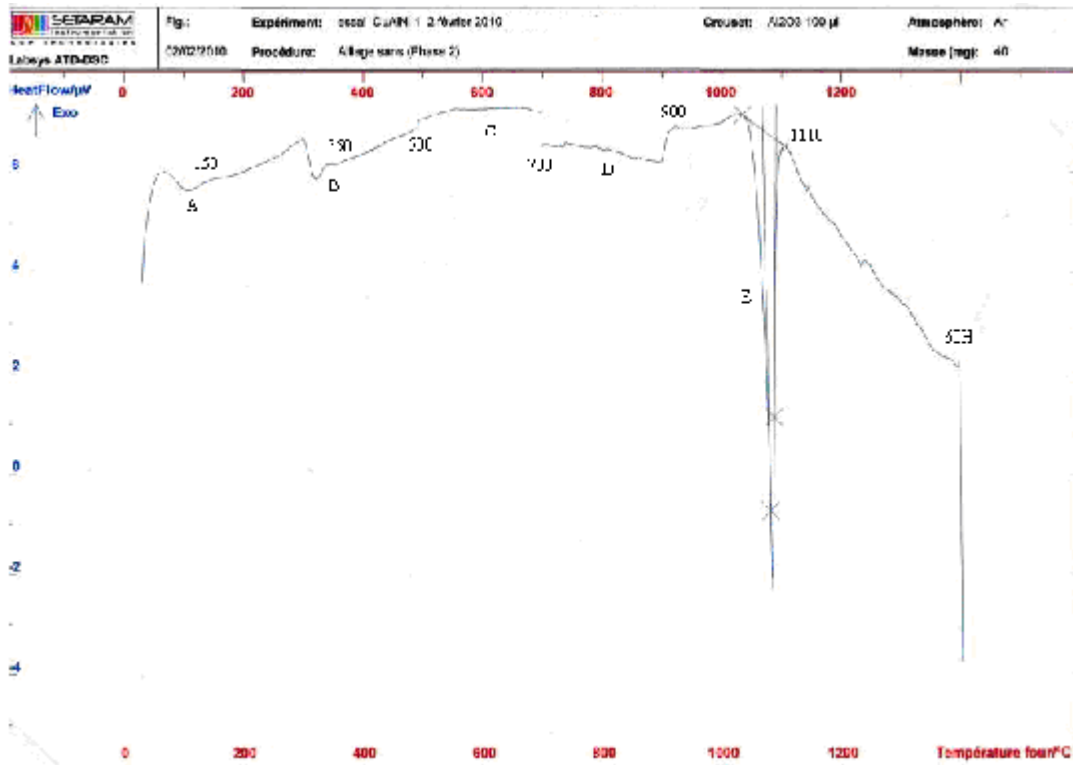


Figure III-23 : Thermogramme de chauffage après 60h de broyage

Le Thermogramme obtenu pour l'alliage $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ à 60h de broyage est présentée sur la figure III-23. La courbe de flux montre un comportement assez similaire à celle obtenue à 10h de broyage, elle présente une évolution endothermique autour de 150°C (A) compatible avec la transformation de la martensite ($\beta'_1 \rightarrow \beta_1$), suivie d'une transformation dénommée (B) qui se manifeste vers 350°C correspond à la formation de précipité d'équilibre dont la composition est proche de Cu_9Al_4 , cependant lorsque la température dépasse les 500°C , l'évolution (C) exothermique prend une allure semblable à celle de 10h de broyage et prend fin vers 700°C avec un décalage vers des températures plus importantes, entre 700°C et 900°C on enregistre une évolution (D) associée à la redissolution du mélange obtenu ($\alpha + \gamma_2$) pour donner la phase β stable à haute température. Entre 1040°C et 1110°C le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon, la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ $16,0461 \mu\text{v.s/mg}$.

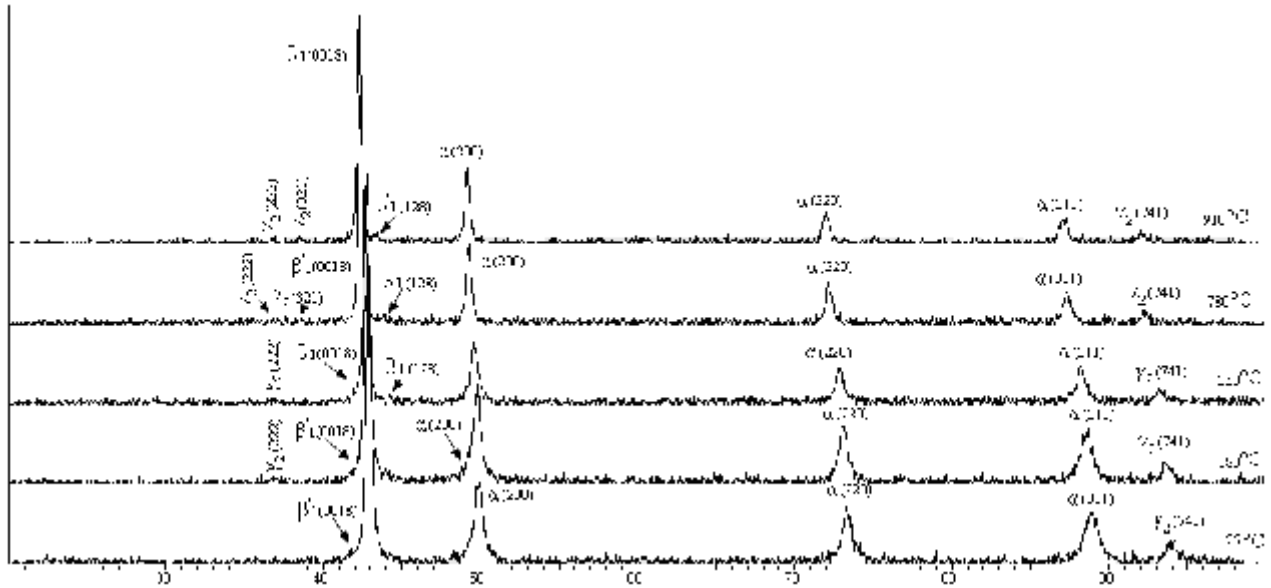


Figure III-24 : Évolution des Diffractogrammes des rayons X de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ broyée 30h en fonction de la température du recuit

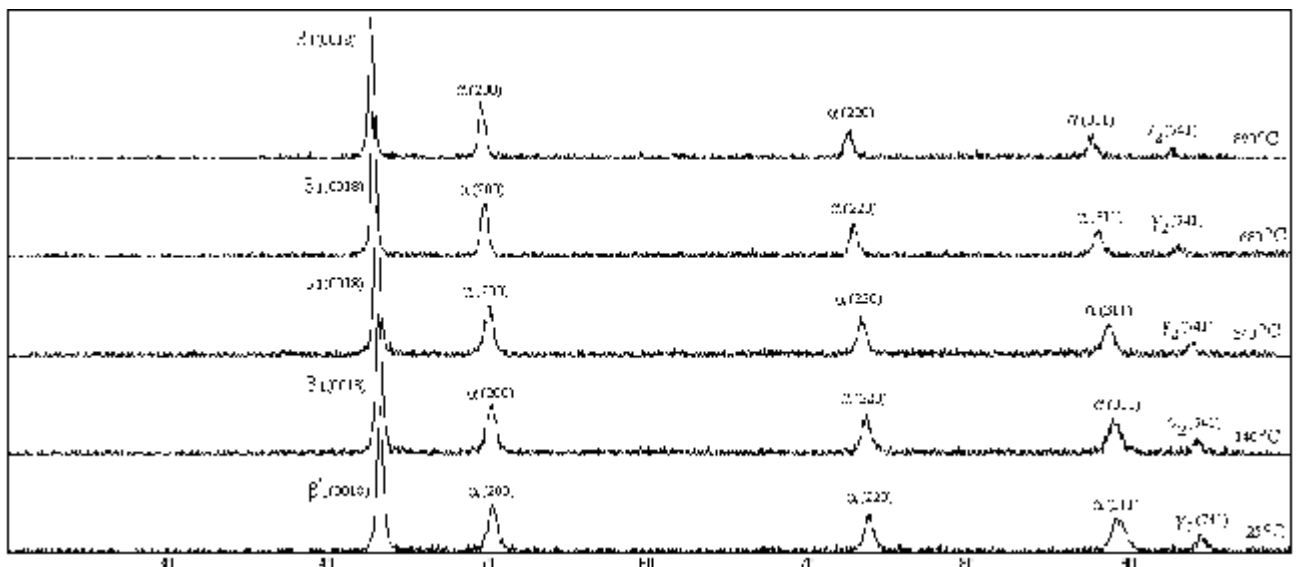


Figure III-25 : Évolution des Diffractogrammes des rayons X de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ broyée 60h en fonction de la température du recuit

Dans le cas des poudres broyées 30 et 60h. Les figures III-24 et III-25 montrent les diffractogrammes Des rayons X des phases d'équilibre et hors équilibre formées suite au traitement de chauffage. On peut voir la présence de la phase α et de la phase γ_2 . On peut voir également la présence de la phase hors équilibre β'_1 .

L'effet de l'augmentation du diamètre des particules avec la température causée par la dilatation thermique a été pris en considération.

Le logiciel X powder a été utilisé pour tracer les droites de pseudo Voigt afin de déterminer l'évolution de la taille des domaines cohérents en fonction des températures de recuit.

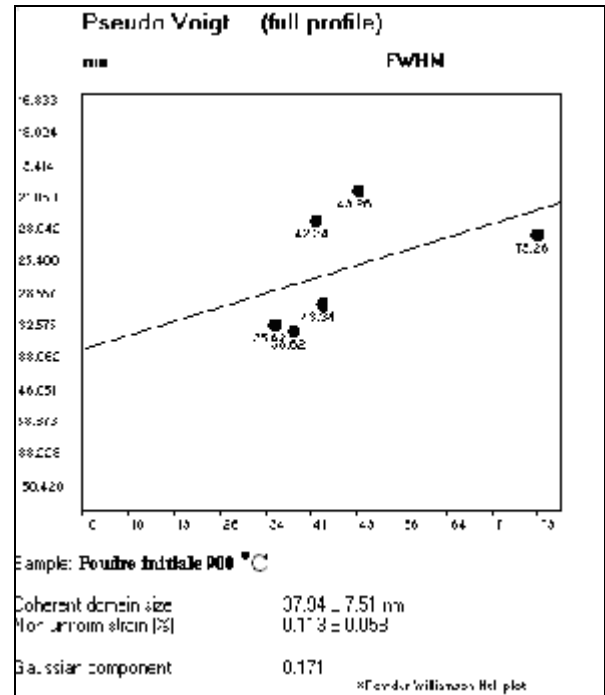
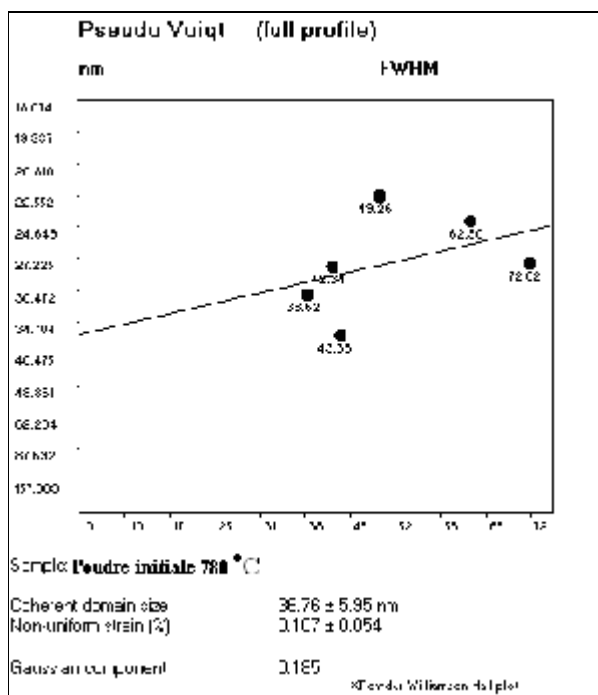
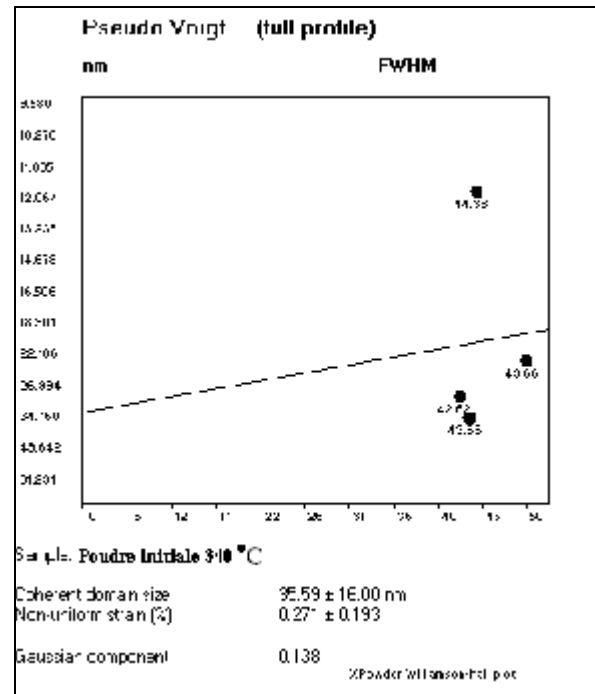
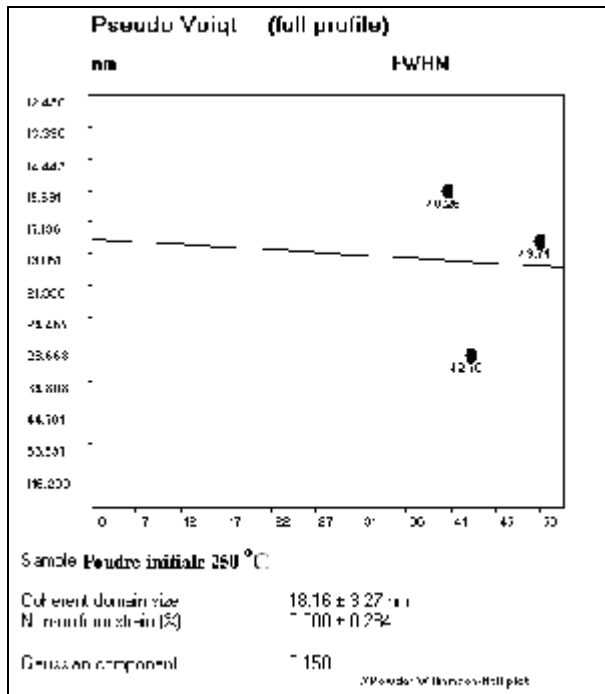


Figure III- 26 : Tracé de la droite de pseudo Voigt pour la poudre initial à différentes température de recuit

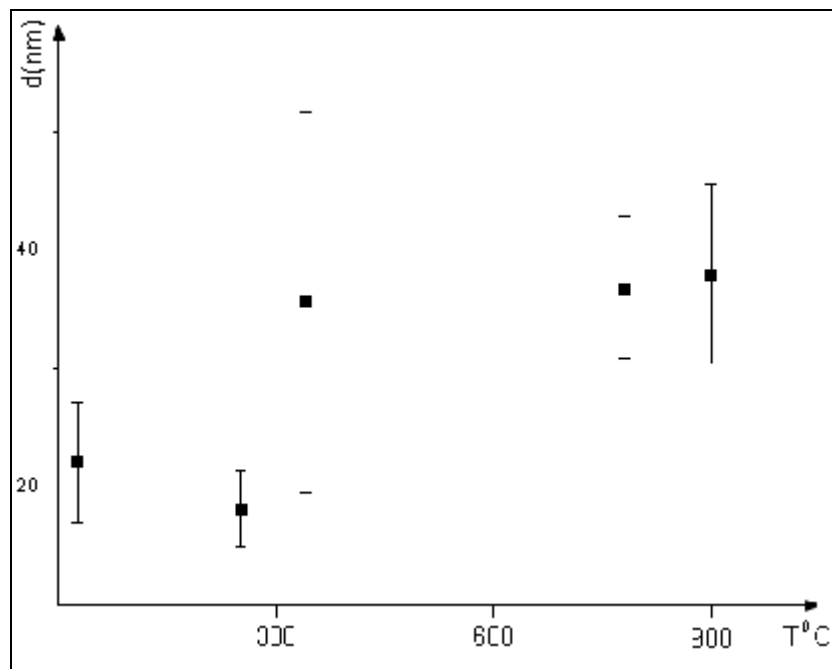
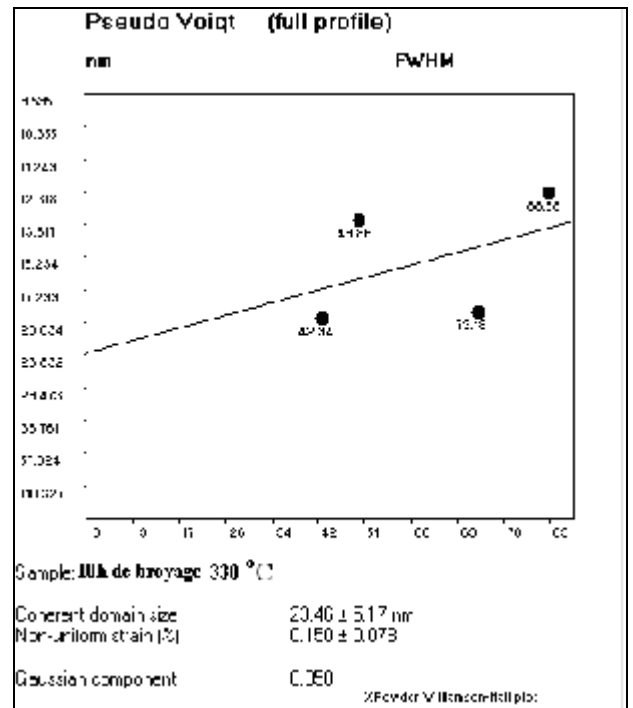
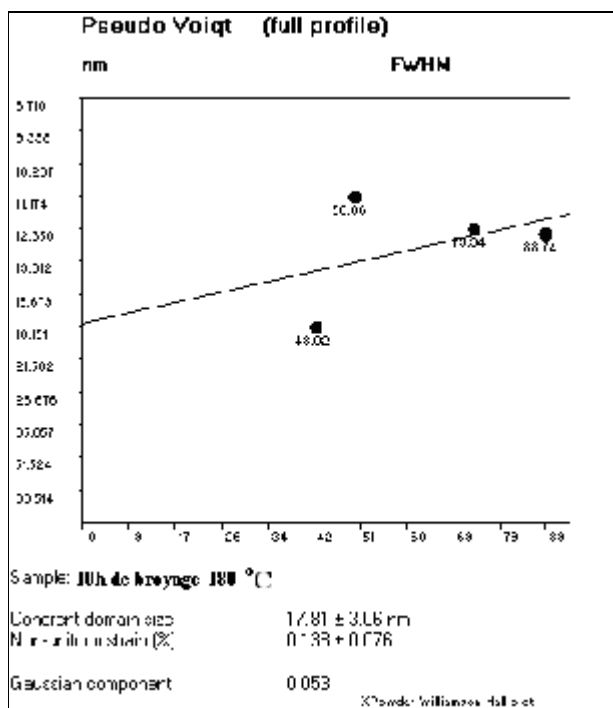


Figure III-27 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit pour la poudre initial



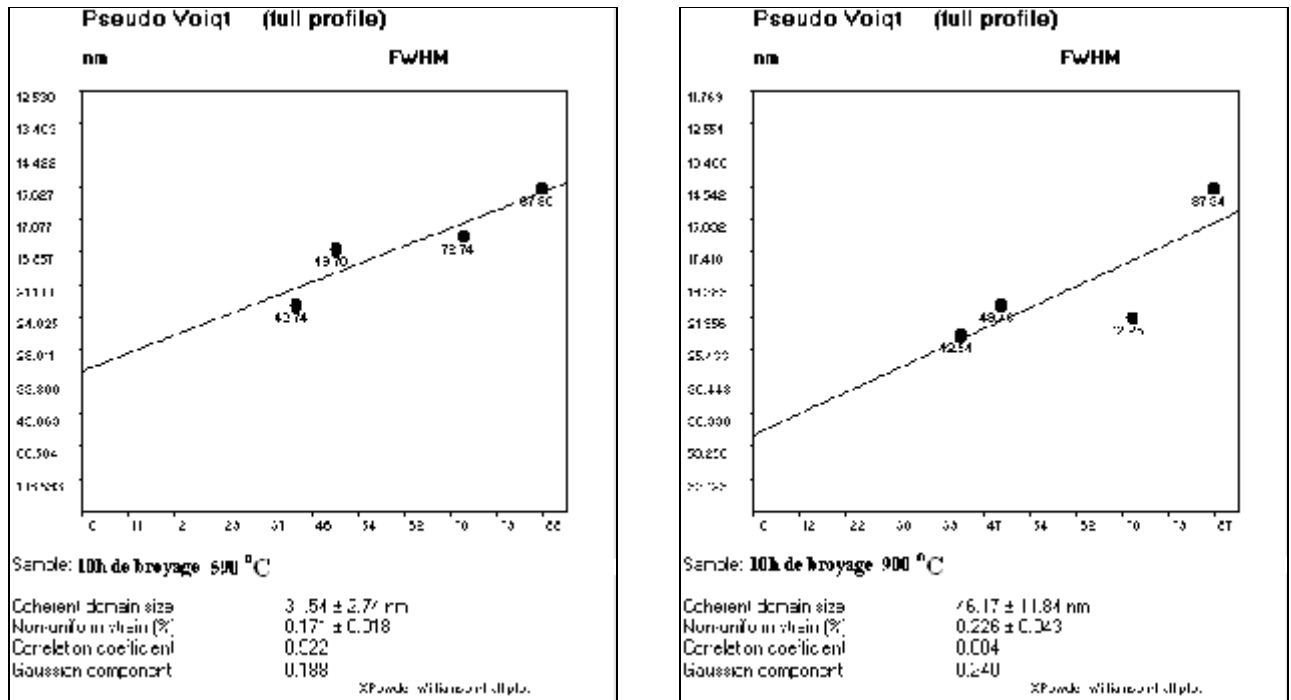


Figure III- 28 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 10h de broyage à différentes température de recuit

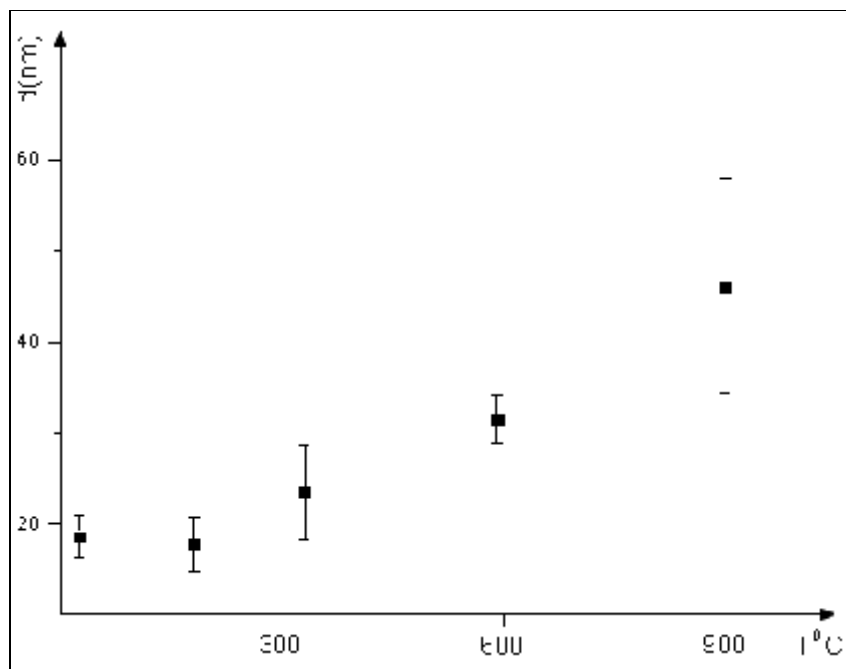


Figure III-29 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 10h de broyage

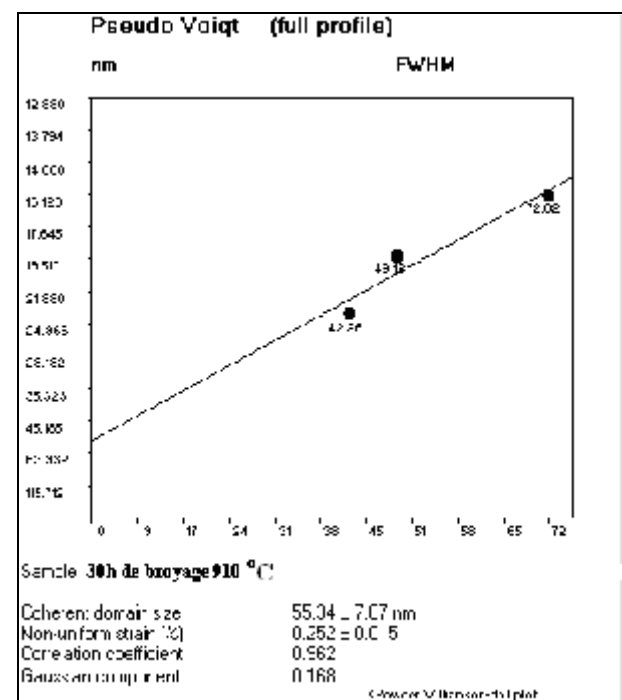
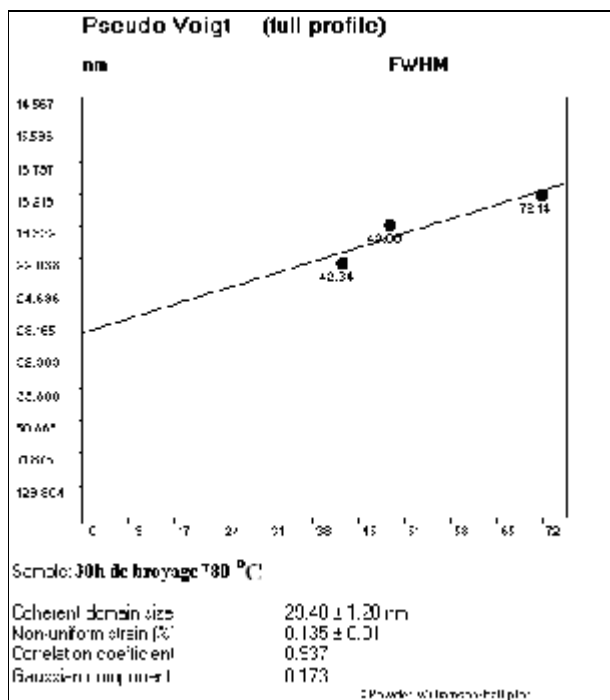
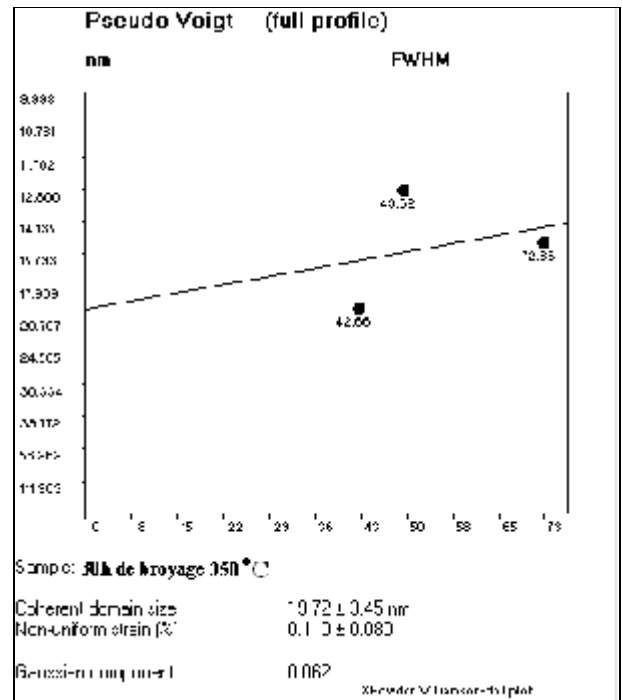
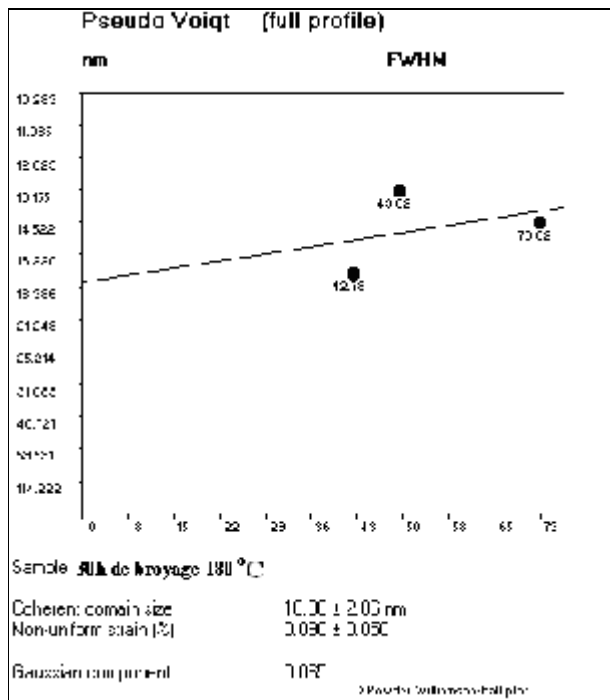


Figure III- 30 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 30h de broyage à différentes température de recuit

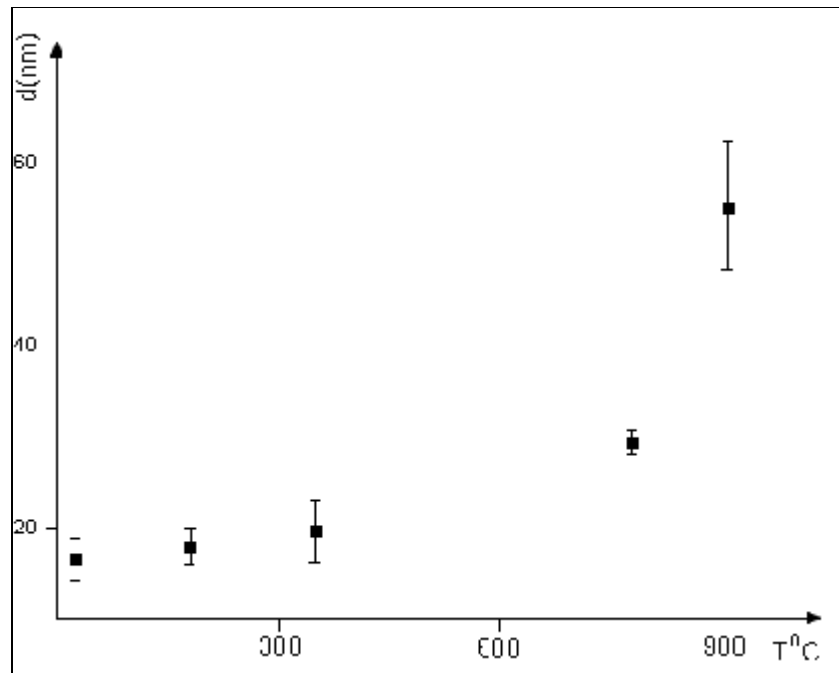
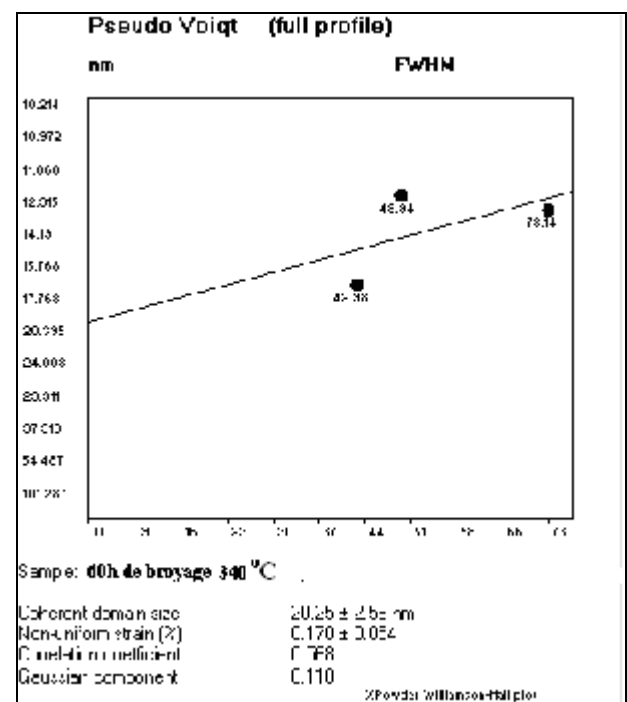
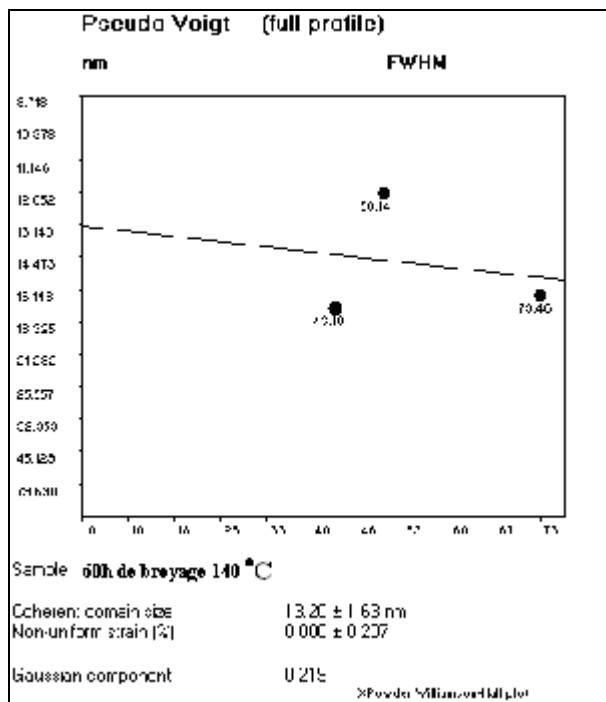


Figure III-31 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 30h de broyage



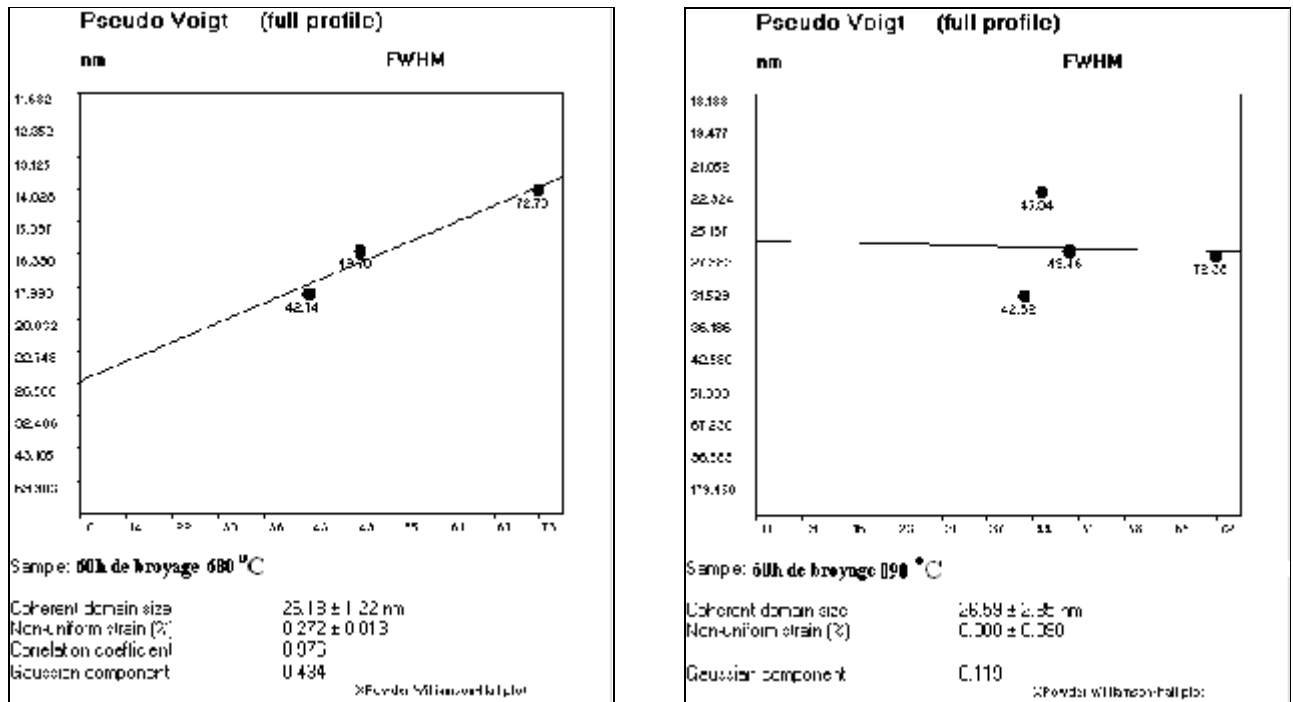


Figure III- 32 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 60h de broyage à différentes température de recuit

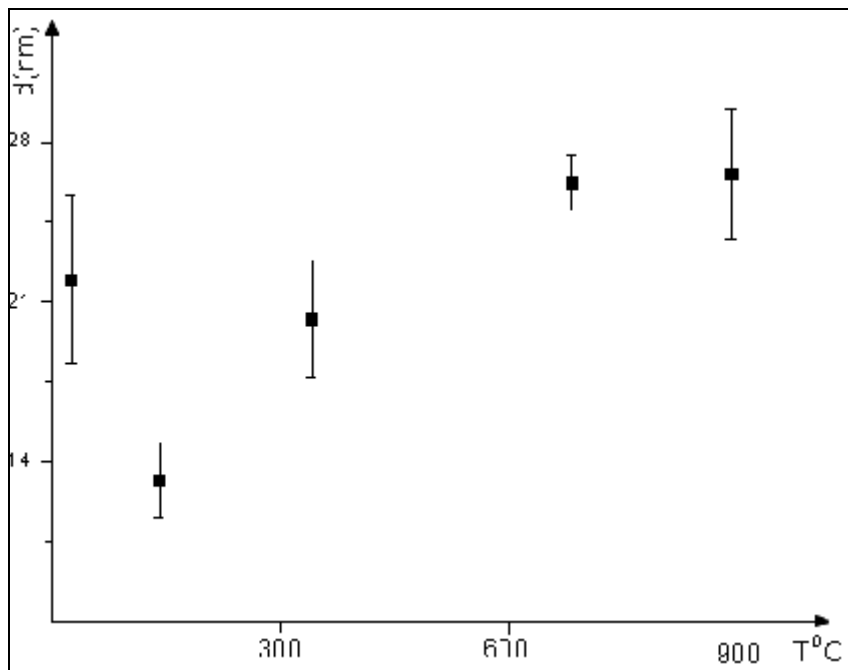


Figure III-33 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 60h de broyage

Sur les figures III-27, III-29, III-31, III-33, nous avons représenté les tailles des domaines cohérents en fonction des températures de recuit. L'ensemble des résultats obtenus sur le composé CuAlNi broyé nous a permis de montrer, que la taille des domaines cohérents notamment sous recuit, augmente de

façon assez importante entre l'état brute de broyage et l'état recuit. Par ailleurs nous avons constaté que la taille des domaines cohérents diminue légèrement avec les premières températures de recuit,

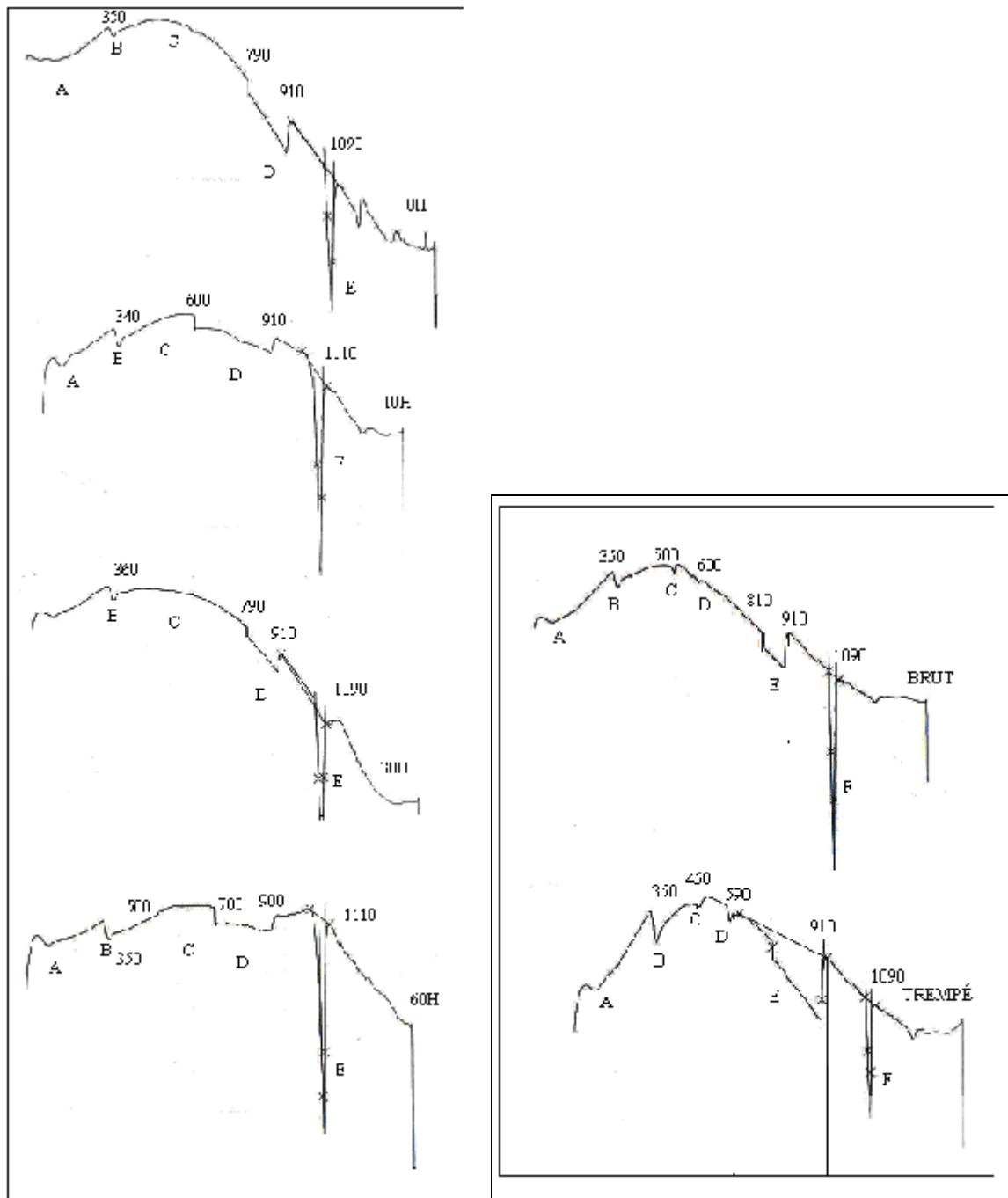


Figure III-26: thermogramme de l'alliage CuAlNi

A l'issue des divers résultats obtenus en analysant les séquences de transformation manifestant au sein d'une matrice préalablement trempée, De manière générale, les différentes évolutions décrites précédemment sont toutes présentes dans les différents temps de broyage. Toutefois, la position des pics relatifs aux évolutions

(C) et (E) varie beaucoup avec le temps de broyage. Cependant l'évolution (D), qui se manifeste autour de 600°C dans les échantillons élaborés par fusion classique ne figure pas sur les Thermogramme des poudres broyées.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des alliages à mémoire de forme à base de cuivre, aluminium et de nickel (Cu-Al-Ni).

Dans un premier temps les échantillons de $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ ont été élaborés par fusion classique et par broyage mécanique. Par la suite l'utilisation de diverses techniques d'analyses (MEB, DRX, microscopie optique, Analyse thermique différentielle ATD) a permis de montrer les propriétés acquises par cet alliage lors de sa formation.

- L'étape de synthèse pour les alliages élaborés par broyage mécanique a révélé que nous pouvons obtenir notre alliage ($\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$) en une durée de 30 Heures de broyage, et ce, grâce à la miscibilité de l'aluminium et du Nickel dans le cuivre.

- Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos échantillons, nous ont permis de savoir que les compositions chimiques sont proches de la composition initiale, et qu'ils sont globalement homogènes à l'échelle du micron.

- Les résultats de la DRX, nous ont permis d'observer la miscibilité de l'aluminium et du Nickel dans le cuivre, ainsi que la structure cubique à faces centrées (CFC) de nos échantillons, et par la méthode de la largeur intégrale nous sommes arrivés à étudier l'évolution de la taille des cristallites au cours du temps de broyage, par la formule de Bragg nous avons calculé le paramètre de maille et son évolution au cours de l'opération de broyage.

- L'étude de la structure d'équilibre effectuée en ATD à la vitesse $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à $1400\text{ }^\circ\text{C}$, a montré 5 évolutions

La première évolution relative à la transformation $(\alpha_2+\gamma_2)$, suivie d'une deuxième transformation attribuée à la redissolution d'une partie de la phase α qui se combine avec γ_2 pour la formation de précipité d'équilibre (Cu_9Al_4). Toutefois, en portant l'échantillon à des températures supérieures les constituants d'équilibre $(\alpha+\gamma_2)$ formés précédemment se combinent pour former la phase $(\alpha+\beta+\text{NiAl})$. La quatrième transformation correspond à la formation de la phase $(\alpha+\beta)$.

En poursuivant le chauffage, on enregistre une évolution qui correspond à la redissolution du mélange obtenu pour donner la phase β stable à haute température cette transformation est le produit d'une réaction $\alpha + \beta \rightarrow \beta$.

- L'étude de la structure de trempe a pour sa part montré l'existence d'une structure biphasée formée d'un mélange β_1 (9R) et β'_1 (18 R). Les courbes de flux de chaleur mesurée sur un échantillon $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ trempé, chauffée à ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), présente 5 évolutions.

On enregistre aux environs une première transformation correspondant à la réversion de la phase β'_1 en phase β' , ($\beta'_1 \rightarrow \beta_1$), cette transformation est suivie par une deuxième évolution qui correspond à la formation de précipités responsable des phénomènes de vieillissement en phase β_1 , la transformation suivante, consiste à la transformation inverse de la martensite β' en phase métastable β , cette transformation est suivie par une autre évolution, laquelle correspond la transformation des phases ($\alpha + \gamma_2$) cette évolution ne figure pas sur les thermogrammes des poudres broyées. Aux alentours de 600°C , apparait une évolution, correspond à la phase β stable à haut température $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$.

- pour l'ensemble des alliages, les diffractogrammes montrent la présence des phases d'équilibre α , γ_2 . Et apparition d'une phase AlNi pour la poudre initiale, à une température inférieure à 780°C et celle obtenue après 10h de broyage, à une température inférieure à 180°C . Et la présence d'une phase hors d'équilibre β'_1 .

Ces résultats ne sont pas en accord avec les suggestions de J.L.L.GAMA et al [68] qui disent ne pas avoir détecté par diffraction des rayons X la phase γ_2 à des températures inférieure à 440°C .

Zàrubovà et al [69] observent dans l'alliage $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{14}\text{Ni}_4$ une première précipitation de γ_2 à 200°C . L'étude de Segui et al [70] sur quelques échantillons de CuAlNi , montre une première précipitation de γ_2 à une température de 350°C .

En perspective, nous voulons développer la mécanosynthèse des alliages Cu-Al- Ni, en faisant varier les paramètres de travail tels que la vitesse de broyage, le rapport masse bille/masse des poudres, la composition de nos échantillons. Nous espérons aussi développer d'autres études de vieillissement et de traitements thermiques.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES

- [1] Y.k.Choi, " Réalisation et caractérisation de composites hybrides Verre/Epoxy-adaptatifs" thèse de doctorat : Ecole Centrale de Lyon (Juin 2002), P7.
- [2] E. Patoor, M. Berveiller, "Technologie des Alliages à Mémoire de Forme", Edition Hermès (1994)
- [3] G. Guénin " alliage à mémoire de forme" Technique de l'ingénieur, M530, P2
- [4] L. Bataillard " Transformation Martensitique Multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti" Thèse de doctorat : Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (1996), P6
- [5] C.H. Gonzalez " Étude des Comportement electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliage monocristallins à mémoire de forme base cuivre" Thèse de doctorat : Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002). P13
- [6] F.Moreau " Etude par diffraction des rayons X des effets du cyclage pseudo-élastique de l'alliage à mémoire de forme Cu-Al-Be" Thèse de doctorat : Université de METZ (1998). P12
- [7] D.Entemeyer "Etude micro mécanique du comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme" Thèse de doctorat : Université de METZ (1996).
- [8] I. Roch " potentialité d'intégration des alliage à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes " Thèse doctorat, Université de Lille, décembre 2001.
- [9] T.W.Christian "deforming by moving interfaces" Metallurgical transactions 1982, V13A, pp 509 – 538.
- [10] D.C.Lagoudas "Shape memory alloys modelling and engineering applications" Springer science2008, p11
- [11] E. Patoor, M. Berveiller " Technologie des alliages à mémoire de forme" Edition Hermès 1994.
- [12] J.F. Wakjra "the VT1shape memory alloy heat engine design" Thèse Master of science, Faculty of the Virginia polytechnic institute and state university (Blacksburg), janvier 2001.
- [13] L.Contardo " Etude des traitements de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al " Thèse de doctorat : institut national des sciences appliquées de Lyon, 1988, p118.
- [14] Ahlers, M., Barceló, G., Rapacioli, R. "A model for the rubber-like behaviour in Cu-Zn-Al martensites"– Scripta Metallurgica, 1978, vol. 12, p. 1075-1078.
- [15] Otsuka, K., Ren, X. - "Mechanism of martensite aging effects and news aspects" Materials Science and Engineering, 2001, vol. A312, p. 207-218.
- [16] H.U. Künzi " alliage à mémoire de forme et pseudo élastiques" G.K, février 2004.

- [17] " Alloy phase diagrams" ASM, Handbook, vol 3.p1240, 1992.
- [18] M.S. Chentouf " Etude thermodynamique et microstructurale d'alliage à mémoire de forme dans les systèmes Cu-Al-Ni et Cu-Al-Be" Thèse de doctorat : École Nationale Polytechnique, septembre 2008.
- [19] L.L. Leach. (J.S), J. inst. Met, vol 92, (1963) pp93-94.
- [20] C.H. Wang, S.W. Chen, C.H.Cang, J.C. Wu, "Metallurgical and materials transactions" vol 34A February 2003, pp 199-209
- [21] S. Derdour " Etude des effets de relaxation dans un alliage monocristallin de Cu-Al et Identification des mécanismes liés à ce phénomène" Thèse magister, université el hadj lakhdar, Batna, Mai 2007, p52.
- [22] L. Arnberg, S. Westman" crystal perfection in a non centrosymmetric alloy refinement and test of Twinning of γ_2 - Cu₉ Al₄ structure" acta cryst, A34, 1978, pp399 – 404.
- [23] P. Landazâbal (J.I), V. Recarte, M.L. Nò, S. Jean. J, Intermetallics11,927, 2003.
- [24] V. Recarte, P.Sàez (R.B), M.L. Nò, J.Campo, S. Jean. J, phys, IV 112, 605, 2003.
- [25] P. Landazâbal (J.I), V. Recarte, M.L. Nò, S. Jean. J, physica B350,e 1007, 2004.
- [26] R.P. Jewet, D.J. Mack " Further investigation of copper- aluminium alloy in the temperature Below $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ eutectoid" Journal of institute metals, vol 92, 1964, pp 59-61.
- [27] M. Hanen "constitution of binary alloys" New York, Mc Graw- Hill book co,1958, pp 489- 499.
- [28] A. Ibarra, S. Jean. J, E.H. Bocanigra, M.L. Nò "Thermo-mechanical characterization of Cu-Al-Ni Shape memory alloys elaborated by powder metallurgy "Materials science and engineering December 2005 pp 783-785.
- [29] L. Delaey, E. Aernoudt – "Hysteresis, relaxation and creep in shape memory alloys" Proceedings of the International Conference on the Martensitic Transformations, Nara Japon, The Japan Institute of Metals, 1986, p. 926-933.
- [30] P. Landazâbal (J.I), V. Recarte, S. Jean. J, P.Screz (R.B), M.L. Nò, J Campo, Appl phys Lett,81 1794, 2002
- [31] Contardo, L. - "Etude des traitements d'éducation, de la stabilité et de l'origine de l'effet . mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al"- Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France, 1988, 118p
- [32] S. Belkhala "Elaboration de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be" thèse de l'institut des sciences appliquées de Lyon 1990 p 62

- [33] B. Kaouache "Analyse multiple de la transformation martensitique induite par contrainte dans les alliages à mémoire de forme. Corrélation contrainte-microstructure" Thèse de doctorat, Ecole nationale de l'arts et métiers, Metz. Novembre 2006.
- [34] M. Bouabdallah et G. Cizeron " caractérisation des changements de phase développés dans une alliages à mémoire de forme Cu-Al-Ni par dilatométrie de trempe et microcalorimétrie différentielle" the European physical journal applied physics, novembre 1997, pp 164 -172.
- [35] K. Taillard, "Etude du comportement thermomécanique des Alliages à Mémoire de Forme sous sollicitations multiaxiales complexes" Thèse de doctorat Ecole normale supérieure de Cachan France, décembre 2006, pp 4 – 20.
- [36] H. Guérault « Thèse de doctorat » soutenue le 28 Janvier 2000 l'Université du Maine
- [37] C.Suryanarayana « Mechanical alloying and milling », Marcel Dekker, 2004.
- [38] J. Dutta & H. Hofmann: « Nanomaterials » Ecole fédérale polytechnique de Lausanne, 2005.
- [39] C. Bréchnignac P. Houdy M. Lahmani « Nanomaterials and Nanochemistry » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [40] H.Nalwa, «Nanostructured Materials and Nanotechnology » Academic Press, 2002.
- [41] J.Peng « thèse de doctorat » soutenue le 10 juillet 2006, l'École nationale supérieure d'arts et métiers
- [42] T.Haure « thèse de doctorat » soutenue le 14 novembre 2003 l'Université de Limoges
- [43] A.Gaudon « thèse de doctorat » soutenue le 09 Décembre 2005 , l'Université de Limoges
- [44] Métallurgie des poudres Didier Bouvard Lavoisier .2002 Paris
- [45] Benjamin J. S ., Metall. Trans. 1, 2943 (1970).
- [46] Schwarz R .B . et R . R. Petrich et C .K. Saw , J . Non-Crys. Sol. 76, 281 (1986) .
- [47] Koch C .C., O.B . Cauvin, G. MacKamey et J .O. Scrabrough, App . Phys. Lett. 43, 1017 (1983).
- [48] Bakker H. et L.M. Di, Mat. Sci . For. 88-90, 27 (1992).
- [49] S. GALDEANO, Thèse de Doctorat Université de paris 7– DENIS DIDEROT UFR DE PHYSIQUE 2001
- [50] M. Abdellaoui, Thèse de doctorat, Université de paris juillet 1994
- [51] Y.Chen, Thèse de doctorat, université d'orsay 1992.
- [52] M. S El-Eskandarany «Mechanical alloying for advanced material» Noyes Publications, 2001.
- [53] C. Suryanarayana «Mechanical alloying and milling» Elsevier Science Ltd, 2001.
- [54] S.Desperz « thèse de doctorat » Soutenue le 9 juillet 2004 l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [55] L.Reyes russi « Master of science in mechanical engineering » University of Puerto Rico, 2007

- [56] R. Lardé, " Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co: corrélation microstructure-comportements magnétiques- propriétés magnéto-résistives" thèse de doctorat Université de Rouen, Mai 2005
- [57] C. Kittel, Ed. (1998). Physique du solide, Dunod.
- [58] Williamson G.K. et Hall W.H., Acta. Met., 1 (1953) 22
- [59] X-ray line broadening from field aluminium and wolfram. Williamson G. K., Hall W.H., Acta. Metallurgica, 1, 22 (1953)
- [60] Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F P., Nuclear Instruments, 3, 223 (1958)
- [61] Transition Ordre-Désordre et conductivité anionique dans les composés $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-\delta}$, Me = Co, Fe. Muller Ch., Thèse, Université J. Fourier -Grenoble 1, (1996)
- [62] Synchrotron X-ray powder diffraction Hastings J. B., Thomlimson W., Cox D. E., J. Appl. Cryst., 17, 85 (1984)
- [63] Quasebart, K., Sprechsaal 49 (1916)
- [64] Tool, A. Q., Eichlin, C. C., J. Opt. Soc. Am. 4 (1920) 340; J. Opt. Soc. Am. 8 (1924) 419.
- [65] Rouquerol, J., Boivinet, P., Differential thermal analysis (Academic Press) 2 (1972) 23.
- [66] SM tang , CY chung and WG liu «preparation of CuAlNi based shape memory alloying powder metallurgy methode » journal of processing technology 63 (1997) 307-312.
- [67] X.Zhu, L Zhou, F. Mei, L. Ming, G. Shen, T. Ning «Structure evolution of Cu-based shape memory powder during mechanical alloying »Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17(2007) 1422-1427
- [68] J.L.L.Gama, C.C. Dantas, A.F. Quadros, R.A.S. Ferreira, Y.P.Yadava «Microstructure Mechanical Property Relationship to Copper Alloy with Shape Memory During Thermomechanical Treatments» Metallurgical and Materials Transactions; 37A, 1; Sciences Module (2006).
- [69] N. Zàrubová, A. Gemperle, V. Novák: Mat. Sci. Eng, 1997, Vol. A222, pp. 166-74
- [70] C. Segui, J. Pons, E. Cesari, J. Muntassell, J. font: Mat. Sci. Eng, 1999, Vol.A273-A275, pp.625-29