

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB  
Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés FGMGP



## THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

En : **GENIE MECANIQUE**

Spécialité : **SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

Par : **Mimouche Sofiane**

*Thème :*

**ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE DANS LES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME CuAlNi OBTENU PAR BROYAGE MÉCANIQUE À HAUTE ÉNERGIE**

*Soutenue publiquement, le 23 mars 2022 , devant le jury composé de :*

<b>Mr. K. TAIBI</b>	Professeur, à l'USTHB	Président
<b>Mr. M. AZZAZ</b>	Professeur, à l'USTHB	Directeur de Thèse
<b>Mr. A. BENHORMA</b>	Professeur, à L'université de Laghouate	Examinateur
<b>Mm. F. OTMANE</b>	Maître de conférence à L'université de Blida	Examinatrice
<b>Mr. A. EL-MOHRI</b>	Maître de conférence à L'université de Media	Examinateur

# REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (LSGM) à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene de bab ezzouar.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement monsieur le Professeur M. Azzaz qui m'a accueillie et dirigé l'exécution de cette étude. 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.

C'est un grand honneur que me fait Monsieur le Professeur M<sup>r</sup> K. Taibi, de l'université Houari Boumediene d'Alger, pour avoir accepté d'être président du jury et rapporteur de cette thèse. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour le sujet

Je remercie vivement Monsieur le Professeur A. Benhorma, de l'université de Laghouat, qui a accepté de consacrer de son temps à l'examen de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame F. Otmane Maitre de Conférences à l'université Saad Dahlab de Blida, et Monsieur A. El-Mohri Maitre de Conférences à l'université de media qui ont accepté de consacrer de leur temps à l'examen de ce travail et à la rédaction des rapports de thèse.

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, ma femme, mes sœurs ainsi que mes frères et leurs épouses.

Mes amitiés les plus sincères vont également à mes compagnons thésards attout malik , sofiane taane pour leurs sympathie, soutien et collaboration.

Je remercie sincèrement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'avancée de cette étude.

# SOMMAIRE

Listes des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Symboles

Introduction générale

## Chapitre I Étude Bibliographique

Introduction générale.....	12
I- Les alliages à mémoire de forme (AMF).....	13
I-1 Définitions.....	13
I-2 Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme.....	14
I-3 Familles d'alliages à mémoire de forme.....	14
I-3.1 les alliages Ti-Ni.....	14
I-3.1.1 Influence des éléments d'addition.....	15
I-3.1.2 Influence du cuivre en substitution au nickel.....	15
I-3.1.3 Influence d'autres éléments.....	15
I-3.2 Alliage à base de fer.....	16
I-3.3 Alliage à base de cuivre.....	17
I-3.3.1 le binaire Cu-Al... ..	18
I-3.3.1.1 Phase austénitique.....	20
I-3.3.1.2 Phase martensitique.....	20
I-3.4 Propriétés des alliages à mémoire de forme classiques.....	21
I-4 Les matériaux nanostructurés.....	23
I-4.1 Introduction.....	23
I-4.2 Les nanomatériaux.....	23
I-4.3 Classification des nanomatériaux .....	24
I-4.3.1 Clusters d'atomes de dimension nulle.....	26
I-4.3.2 Les films minces et multicouches de 1D ou 2D.....	26
I-4.3.3 Matériaux nanophasés.....	26
I-4.4. Les propriétés des nanomatériaux.....	27
I-4.4.1 Propriétés optiques.....	27
I-4.4.2 Propriétés Chimiques.....	27
I-4.4.3 Propriétés électriques.....	28
I-4.4.4 Propriétés magnétiques.....	28
I-4.4.5 Propriétés magnétiques.....	28
I-4.4.6 La dureté et la résistance mécanique .....	29
I-4.4.7 La ductilité.....	30
I-4.4.8 La superplasticité .....	30

I-4.5. Élaboration des nanomatériaux.....	30
I-4.5.1. Élaboration par voie physique .....	30
I-4.5.2 Élaboration par voie chimique .....	31
I-4.5.2.1 déposition chimique en phase vapeur.....	31
I-4.5.2.2. Les réactions en milieu liquide .....	32
I-4.5.2.3. Les techniques sol-gel.....	32
I-4.5.3 Élaboration par voie mécanique.....	33
I-4.5.3.1. La mécanosynthèse.....	33
I-4.5.3.2. Le broyage.....	37
I-4.5.3.3. Facteurs affectant la mécanosynthèse.....	38
A. Les Types de broyeurs.....	39
1. Le broyeur attriteur.....	39
2. Le broyeur vibratoire vertical.....	39
3. Le broyeur agitateur.....	40
4. Le broyeur planétaire .....	41
B. Influence de l'intensité et la vitesse de broyage.....	42
C. Influence du temps de broyage.....	44
D. Influence de la charge .....	44
E. Influence de L'atmosphère de broyage.....	44
F. Influence de La température de broyage .....	45
G. Nature des équipements de broyage.....	46
I-4.5.3.4 Mécanisme de broyage d'alliages et de composés.....	46
- Le stade initial.....	47
- Le stade intermédiaire.....	47
- Le stade final.....	47
I-4.5.3.5 Les types de mélanges.....	48
- Le mélange de composés ductiles – ductiles .....	48
- Le mélange de composés ductiles – fragiles .....	48
- Le mélange de composés fragiles – fragiles.....	48
I-4.5.3.6 Mécanisme de formation des nanostructures.....	48
I-5. Conclusion.....	49
I-6 Le frittage flash par la technologie SPS.....	50
I-6.1 Historique.....	50
I-6.2 Définition et spécificités du frittage .....	51
I-6.3 Principe.....	54
I-6.4 Création d'un plasma... ..	56
I-6.5 Mécanismes spécifiques au SPS.....	58
I-6.5.1 Influence des paramètres du procédé.....	58
I-6.5.2 État initial de la poudre.....	60
I-6.5.3 La température mesurée par rapport à la température effective de l'échantillon.....	61
I-6.5.3.1 Distinction entre matériau électriquement conducteur et matériau isolant.....	61
I-6.5.3.2 Homogénéité de la température dans un échantillon.....	61
I-6.6 L'assemblage par Spark Plasma Sintering.....	62
I-6.6.1 Généralités.....	62

I-6.6.2 Assemblages de matériaux différents.....	64
I-6.7 Les domaines d'application .....	65
I-6.7.1 Les matériaux frittés par SPS.....	65
I-6.7.2 Les matériaux nanostructurés .....	67
I-6.7.3 Les céramiques transparentes.....	67
I-7 Conclusion.....	68

## Chapitre II    Techniques de Synthèse et de Caractérisation

II Élaboration et caractérisation des poudres broyées.....	69
II-1 Élaboration.....	69
II-1.2 Élaboration par mécanosynthèse.....	69
II-1.2.1. Préparation des échantillons.....	69
II-1.2.2. La nature et le choix du matériau.....	69
II-1.2.3 Le broyeur utilisé.....	69
II-1.2.4 Les jarres et les billes utilisées.....	71
II-1.2.5 Atmosphère de broyage.....	71
II-1.2.6 Paramètres du broyage.....	72
II-1.2.7 La Synthèse du composé ternaire $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ .....	72
II-1.2.8. Consolidation du matériau.....	72
II-2.1 Frittage et consolidation par Spark Plasma Sintering.....	74
II-2.1.1 Description de l'équipement HPD 10-SD.....	74
II-2.1.2 Le système hydraulique contrôlant la contrainte .....	74
II-2.1.3 L'atmosphère de travail.....	74
II-2.1.4 Le système de refroidissement.....	74
II-2.2.5 Les limites des dimensions d'échantillons dues à l'appareillage.....	75
II-3 Techniques de caractérisations .....	77
II-3.1 Microscope électronique à balayage .....	77
II-3.1.1 Introduction.....	77
II-3.1.2 Principe.....	77
II-3.1.3 Fonctionnement du microscope a balayage.....	80
1 - Le canon à électrons.....	81
2 - La colonne électronique.....	81
3 - Le détecteur d'électrons secondaires.....	81
4 - Le détecteur d'électrons rétro-diffusés.....	81
5 - Le détecteur de rayons X (EDS).....	82
6 - La formation de l'image.....	82
II-3.1.4 Caractéristiques du MEB.....	82
II-3.2 Diffraction des rayons X.....	83
II-3.2.1. Principe.....	83
II-3.2.2. Effet de taille et microdéformations.....	84
II-3.2.3. Dispositif expérimental .....	85
II-3.2.4. Réalisation d'un diffractogramme.....	86
II-3.2.5 Traitement des diffractogrammes.....	87

II-3.2.5.1 Le logiciel X Powder.....	87
II-3.2.5.2 Méthode de Williamson-hall .....	87
II-3.1 Analyse thermique différentielle (ATD).....	89
II-3.1.1 Introduction.....	89
II-3.1.2 Méthode.....	89
II-3.1.3 Appareillage.....	90
II-3.1.4 Dispositif expérimental .....	90
II-4 La Tomographie RX.....	91
II-4.1 Définition et historique.....	91
II-4.2 Principes de la méthode.....	92
II-4.3 Générations et type d'appareils.....	99
A- Générations.....	99
B- Types de scanner .....	100
II-4.4 Caractéristiques et optimisation.....	101
• La source de rayons X (type, taille, nature des rayons).....	102
• L'échantillon (taille et forme) .....	103
• Le détecteur.....	104
• Le temps d'acquisition.....	104
• Artéfacts.....	104

### **III Synthèse et étude de l'alliage granulaire Cu<sub>84</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub>**

III Synthèse et étude de l'alliage granulaire Cu <sub>84</sub> Al <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> .....	107
III-1 Évolution de la morphologie de la poudre Cu <sub>84</sub> Al <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> durant le broyage .....	107
III-2 Évolution structurale de la poudre Cu <sub>84</sub> Al <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> durant le broyage.....	111
III-3 Transformation de phase dans les alliages Cu <sub>84</sub> Al <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> de la poudre broyée.....	115
III-4 Évolution microstructurale et mécanismes de densification au cours du frittage par SPS.....	128
III-5 Évolution structurale de la poudre Cu <sub>84</sub> Al <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> durant le frittage par SPS.....	129
III-6 La tomographie aux rayons X.....	130
CONCLUSION GENERALE.....	134

### **LISTE DES FIGURES**

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

Figure I-2 : Mailles élémentaires du Ti-50%at Ni. B2 est la structure de la phase Austénitique

Figure I-3 : Les trois vecteurs de faute d'empilement possibles pour transformer un plan compact de type B en un plan de type C.

Figure I-4 : Classification de la famille des alliages à base cuivre.

Figure I-5 : Diagramme binaire Cu-Al.

Figure I-6 : Représentation atomique des structures austénitiques CuAlNi.

Figure I-7 : Représentation structurale de martensite 6R, 18R et 2H,

Figure I-8: Les trois catégories microstructurales de nanocomposites, d'après Niihara et Nakahira.

Figure I-9 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.

Figure I-10 : 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.

Figure I-11 : Variation de la dureté en fonction de  $d^{-1/2}$  pour les alliages de Fe, Nb<sub>3</sub>Sn, Ti-<sub>24</sub>Al-<sub>11</sub>Nb,  $\gamma$ -TiAl, et Ni<sub>3</sub>Al.

Figure I-12 : Dépôt chimique en phase vapeur.

Figure I-13 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits.

Figure I-14 : Fragmentation et coalescence pendant un processus de Mécanosynthèse.

Figure I-15 : Le broyeur de type attriteur

Figure I-16 : Schéma du broyeur vibratoire vertical.

Figure I-17 : Le broyeur agitateur

Figure I-18 : Schéma du broyeur planétaire.

Figure I-19 : Broyeur planétaire : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement.  $\Omega$  est la vitesse angulaire du plateau tournant et  $\omega$  est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même.

Figure I-20 : Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles.

Figure I-21 : Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage.

Figure I-22 : schéma des phases initiales et finales par pression pour des poudres sphériques. Les phénomènes de transport de masses aux coins et autour des pores sont présentés.

Figure I-23 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering.

Figure I-24 : Modélisation des lignes de courant en fonction du matériau.

Figure I-25 : Enregistrement, par l'intermédiaire d'une mesure de la tension aux bornes d'un shunt, de l'évolution de l'intensité électrique des pulses en fonction du train de pulses (X:Y).

Figure I-26 : Schéma de principe des phénomènes de production d'un arc (Spark) et d'une décharge plasma.

Figure I-27 : A gauche : types de chargement effectués lors de la densification à 400°C. A droite propriétés mécaniques en compression selon le type de chargement et selon la direction de la pastille : A pour axial et R pour radial.

Figure I-28 : Évolution de la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température, pour des poudres de cuivre. Présentation des quatre étapes de densification.

Figure I-29 : Images MEB de la zone d'assemblage entre deux plaques de SiC assemblées par SPS en jouant sur la température et la pression uniaxiale.

Figure I-30 : Assemblage aluminium/laiton/cuivre réalisé par SPS.

Figure I-31 : Disque ( $\varnothing 100$ , h10) constitué d'un assemblage  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ )/acier316L (a) vue de coupe (b),

Figure I-32 : Plot ( $\varnothing 19$ , h19) constitué d'un assemblage Al/ $Al_2O_3$

Figure I-33 : Différents matériaux pouvant être densifié par frittage flash.

Figure I-34 : Disque de spinelle transparent.

Figure II-1 : Broyeur planétaire type RETSCH PM400.

Figure II-2: Présentation schématique du mouvement du plateau et les jarres.

Figure II-3: Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage.

Figure II-4: Boite à gants.

Figure II-5: Schéma récapitulatif sur les différentes étapes du broyage.

Figure II-6: Presse hydraulique (CARLZEISS-JENA).

Figure II-7: Matrice pour le pastillage.

Figure II-8 : Mise en forme des poudres broyées par compactage.

Figure II.9 : -A- Photo descriptive de la machine HPD 10-SD, -B- Photo descriptive de la chambre de la machine HPD 10-SD.

Figure II-10 : représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Figure II-11: Répartition des particules émises sous l'impact du faisceau.

Figure II-12 : Distribution des énergies émis par l'échantillon.

Figure II-13 : Schéma représentatif des organes essentiels d'un Microscope électronique à balayage.

Figure II-14 : Famille de plans réticulaires de distance  $d$ , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

Figure II-15 : Diffractogramme X d'une poudre de cuivre.

Figure II-16 : Photographies du diffractomètre Philips x'pert et de son goniomètre.

Figure II-17 : porte échantillon.

Figure II-18 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien d'après.

Figure II-19 : Schéma du principe de mesure ATD.

Figure II-20 : Schéma de principe de la tomographie RX.

Figure II-21: Représentation schématique d'une coupe (composée de  $n \times n$  voxels).

Figure II-22: Schémas de principe de l'absorption électrique (a) et de la diffraction de Compton (b). N représente le noyau de l'atome.

Figure II-23 : Coefficient d'atténuation linéique en fonction de l'énergie des rayons X pour différents minéraux dans les roches (en ordre croissant sur le graphique, quartz, orthoclase, calcite et almandine).

Figure II-24 : Schéma de principe de la méthode de reconstruction par transformation inverse.

Figure II-25 : Mesure d'un échantillon cylindrique avec un faisceau de rayons parallèles.

Figure II-26 : Générations d'appareil de mesure pour la tomographie RX (Otani 2004).

Figure II-27 : Influence des paramètres suivant la configuration matérielle.

Figure II-28 : Exemples d'artéfacts (effet de tasse, strie et ring).

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

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 : Thermogramme de chauffage de la poudre initiale.

Figure III-14 : 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.

Figure III-15 : Thermogramme de chauffage après 10 h de broyage.

Figure III-16 : 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.

Figure III-17 : Thermogramme de chauffage après 30h de broyage.

Figure III-18 : Thermogramme de chauffage après 60h de broyage.

Figure III-19 : 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-20 : 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.

Figure III- 21 : Tracé de la droite de pseudo Voigt pour la poudre initial à différentes températures de recuit.

Figure III-22 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit pour la poudre initial.

Figure III- 23 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 10h de broyage à différentes température de recuit.

Figure III-24 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 10h de broyage.

Figure III- 25 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 30h de broyage à différentes température de recuit.

Figure III-26 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 30h de broyage.

Figure III- 27 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 60h de broyage à différentes température de recuit.

Figure III-28 : Évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit après 60h de broyage.

Figure III-29: Image MEB des échantillons frittés par SPS à des températures : (a) 580°C; (b) 650°C; (c) 850°C;(d) 1050°C.

Figure III-30 : 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 de frittage

Figure III-31 : Distribution spatiale de la porosité dans l'échantillon fritté par SPS à une s températures 1050°C.

Figure III-32 : la localisation des porosités au centre de l'échantillon  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ .

Figure III-33 : Images XCT reconstruites en 3D montrant la porosité (couleur bleue) dans  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  fritté par SPS à une s températures 1050°C.

Figure III-34 : Diamètre des pores en fonction de la sphéricité.

## **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 : Données relatives aux différents types de broyeurs existants.

Tableau I-6 : L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet.

Tableau I-7 : 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 II-2 : Les caractéristiques techniques de la machine SPS HPD 10-SD

Tableau III- 1 paramètre numérique du tomographe a rayon x

## 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

$A_f$  : Température où toute la martensite est transformée

$\sigma$  : Contrainte appliquée,

$T_0$  : La température d'équilibre thermodynamique de la transformation,

$\rho$  : Masse volumique,

$\Delta H$  : L'enthalpie massique de transformation,

$\varepsilon^t$  : Déformation de transformation.

$\beta$  : Phase d'équilibre austénitique mère, malléable Cubique centrée désordonnée

$\alpha$  : Phase d'équilibre, malléable Cubique à face centrée

$\gamma_2$  : Phase d'équilibre, dure et fragile Cubique complexe

$\alpha_2$  : Phase d'équilibre Cubique à face centrée ordonnée

$\beta_1$  : **Phase** hors équilibre austénitique intermédiaire Cubique centrée ordonnée

$\beta'$  : Phase hors équilibre Orthorhombique (**9R**)

$\beta'_1$  : Phase hors équilibre Orthorhombique (**18R**)

$\gamma'_1$  : Phase hors équilibre Hexagonale (**2H**)

$H$  : La dureté.

$\sigma_0, H_0, k$  : Constantes.

$d$  : Taille des grains.

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

$\sigma_n$  : Contrainte normale d'impact

$\rho_b$  : Densité de la bille.

$v_l$  : Vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier,  $\sim 5800$  m/s)

$v_b$  : Vitesse de la bille.

$\Delta t$  : 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.

$\Omega$  : Vitesse angulaire du plateau tournant

$\omega$  : 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)

$\theta$  : Angle de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde

**Cfc** : Cubique faces centrées

$\beta$  : Largeur intégrale dans le réseau réel, exprimée en radian

$\beta^*$  : Largeur intégrale dans le réseau réciproque, exprimée  $\text{nm}^{-1}$

$\varepsilon$  : Pente

**H** : Largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$

**erf** : Fonction d'erreur complexe

$\eta$  : Proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

$N_0$  : nombre de photons émis

$N$  : nombre de photons transmis

$\mu(x,y)$  : coefficient d'atténuation linéique.

$\Psi$  : la sphéricité des pores.

$V_P$  : le volume des pores.

$A_P$  : la surface des pores

**Abstract.** Some years ago a new process was developed for the elaboration of alloys in order to overcome drawbacks observed in samples produced by conventional casting. In the present work are shown the results obtained by high energy mechanical milling for Cu-Al-Ni. the mechanical alloying powder  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  (W%) was fabricated in high energy planetary ball milling at a speed of 250 r/min for various milling times (10 20 30 40 50 60 hours) the weight ratio of the balls of powder was 15 to 1. this mechanical alloying process is significantly modifying the characteristic of the powder, the recovered grains are ultimately compacted. The means used to study the different evolution are SEM Scanning Electron Microscopy, Differential thermal analysis DTA, X- ray Diffraction analysis and DRX in situ.

## INTRODUCTION GENERALE

Le choix du matériau est au centre du processus de conception d'un produit mécanique. Les idées les plus géniales ne peuvent devenir réalité sans une structure matérielle capable de les supporter. Avec l'utilisation d'un nouveau matériau, l'ingénieur va pouvoir améliorer la solution technologique existante en termes de volume, de poids ou de résistance. Réciproquement un nouveau matériau apporte de nouvelles idées et de nouvelles possibilités de création : il est au cœur de l'innovation. Le développement d'un matériau est long et hasardeux de sa découverte à son utilisation concrète et industrielle. Le transfert technologique des laboratoires vers les industriels est limité par plusieurs verrous : connaissance par les ingénieurs des caractéristiques du matériau, outils de dimensionnement d'applications, coût de mise en œuvre de la solution.

Notre étude se propose d'élaborer par broyage à haute énergie des alliages CuAlNi à structure nanométriques et à suivre le mécanisme de formations de ces alliages ainsi que l'évolution microstructurale, comme la taille des cristallites, la granulométrie et l'évolution de phases au cours du broyage mécanique du mécanisme  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ .

Le broyage à haute énergie permet, dans le système  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ , à la fois de mettre en solution solide une partie des éléments non miscibles dans le cuivre, et de former de très fines particules. La variation du temps de broyage pourrait également permettre d'induire des modifications significatives sur la nanostructure du composé. Ce type d'étude visant à préciser l'influence du temps de broyage de broyage sur la nanostructure de matériaux.

Dans le cas des alliages à base de cuivre le principal avantage et le facteur économique, qui rend ces alliages très compétitifs pour des applications industrielles.

Depuis une quarantaine d'années, on s'est rendu compte que les propriétés de certains matériaux pouvaient être modifiées, améliorées, adaptées, si, au cours du procédé d'élaboration de ces derniers, on s'arrangeait pour que les grains qui le constituent soient très petits, de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres.

Depuis le début des années 90, les recherches sur les nanomatériaux ont connu un essor considérable. Les nanomatériaux présentent le plus souvent des comportements originaux

et des propriétés qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs de même composition chimique. De nombreuses méthodes d'élaboration des nanomatériaux, se sont développées, parmi celles-ci la mécanosynthèse ou le broyage mécanique.

Outre les applications classiques du broyage (concassage), le broyage à haute énergie permet de stabiliser des phases hors équilibre thermodynamique. On peut ainsi provoquer par broyage des transformations de phase dans les alliages. Les plus connues sont l'amorphisation et la mise en désordre d'alliages intermétalliques ou encore la mise en solution de deux phases réputées immiscibles (dissolution).

La première partie de cette étude comporte une étude bibliographique sur les familles des alliages à mémoire de forme. Elle comporte également une étude de la nature des phénomènes physiques et thermodynamiques s'y déroulant. Les procédures expérimentales d'élaboration par mécanosynthèse et le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), et de caractérisations comportant l'analyse thermique différentielle (ATD), la diffraction des rayons X en température et à l'ambiante, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par tomographie à rayon X sont présentées dans la seconde partie de cette étude.

Quant à la partie résultats, elle porte sur l'évolution microstructurale des alliages au cours de broyage. Les différents domaines d'apparition des phases  $\alpha$  et  $\omega$  y sont d'abord caractérisés. Puis, l'influence d'un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) sur la taille et la distribution des pores. La dernière partie, celle-ci comporte une conclusion générale dans laquelle nous présentons les principaux résultats découlant de ce travail.

## - 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 Ordonnance 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 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.

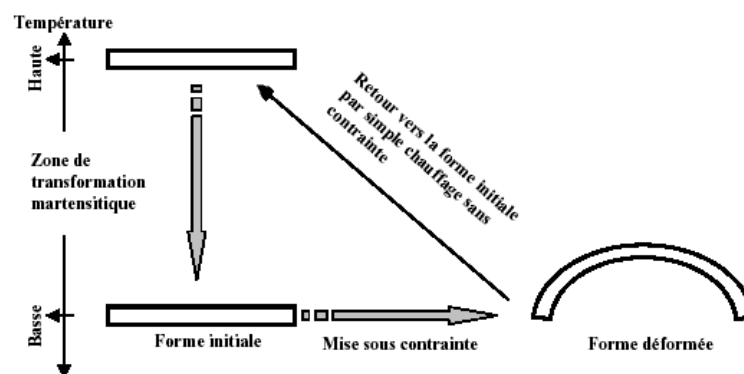


Figure I-1 : Schéma de l'effet mémoire de forme (Norme Française 1991) [1].

## **I-2 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 [2]. 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.

### **A. Effet mémoire de forme simple sens**

### **B. Effet mémoire de forme réversible ou double sens**

### **C. Pseudoélasticité**

### **D. Effet caoutchoutique**

### **E. Superélasticité**

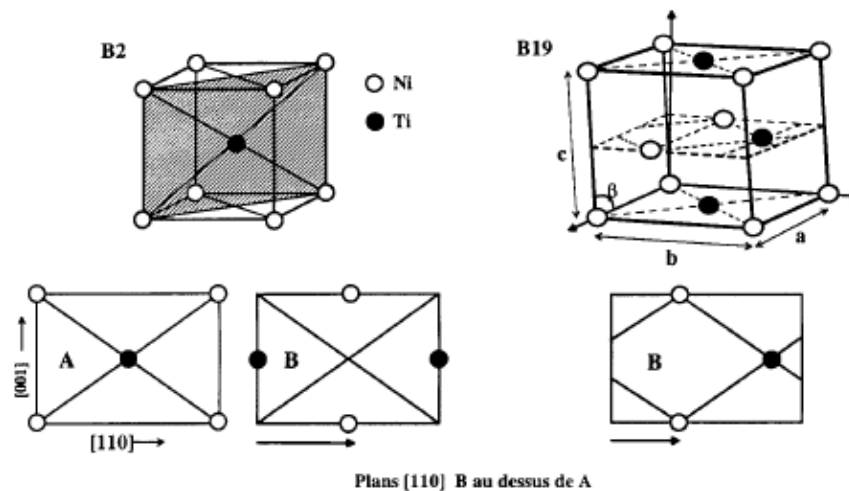
## **I-3 Familles d'alliages à mémoire de forme**

Les propriétés des alliages à 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 présentent des formes allotropiques (Co et ses alliages, Ti et Fe<sub>3</sub>Pt) 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.

### **I-3.1 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 [3].



**Figure I-2 : Mailles élémentaires du Ti-50%at Ni. B2 est la structure de la phase Austénitique ( $a = 0.301$  nm) et B19 la structure de la phase martensitique ( $a = 0.288$ ,  $b = 0.412$ ,  $c = 0.462$  nm  $\beta = 96.8^\circ$ ) [1].**

### I-3.1.1 Influence des éléments d'addition

Influence du fer en substitution au nickel (alliage type Ti50Ni50-xFex) L'adjonction de fer a pour effet d'abaisser la température  $M_s$  de façon très sensible, par exemple 3 % en atomes de fer abaissent la température  $M_s$  à  $-80$  °C. On constate également que la transformation se produit en deux étapes :  $\beta$  – 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 oC. 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-3.1.2 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-3.1.3 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 ( $M_s$  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 [5].

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 [6].

### **I-3.2 Alliage à base de fer**

Des alliages à base de 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 Fe<sub>3</sub>Pt 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).

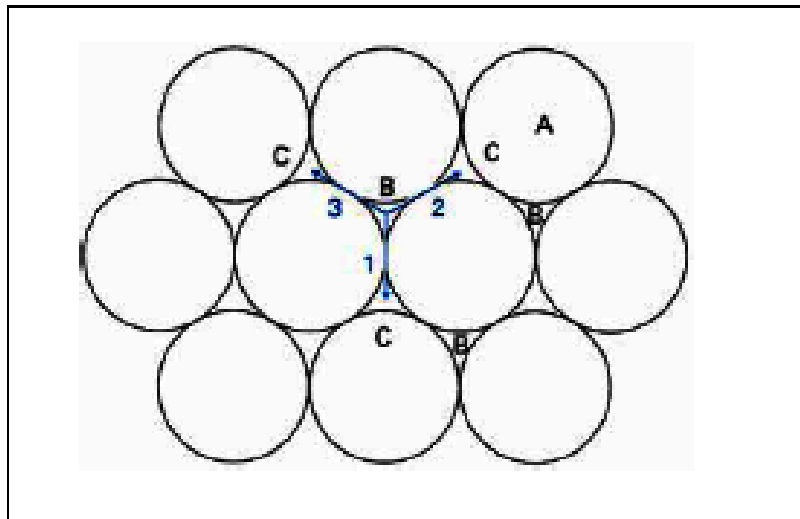
#### **Fe-Mn-Si-(Ni-Cr) :**

Ce type d'alliage diffère notablement des alliages à mémoire de formes 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-3 : si les trois types de faute se produisent en proportion identique, aucune déformation homogène s'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-3 : Les trois vecteurs de faute d'empilement possibles pour transformer un plan compact de type B en un plan de type C [4].**

### I-3.3 Alliage à base de cuivre

Le principal avantage des alliages à base de cuivre est 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-4 présente une classification des alliages à base cuivre par rapport aux systèmes binaires.

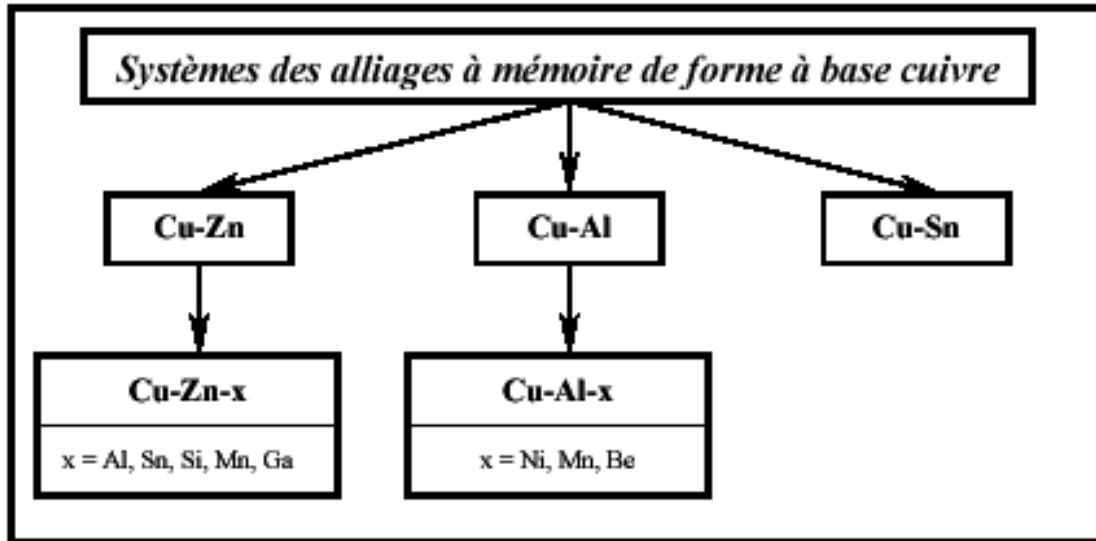


Figure I-4 : Classification de la famille des alliages à base cuivre [6].

### I-3.3.1 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  $\beta$  (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  $\beta$  : vers 530 °C, la phase  $\beta$  désordonnée se transforme en phase  $\beta_1$  ordonnée ; puis, en poursuivant le refroidissement, cette dernière phase se transforme en martensite dès que la température  $M_s$  est atteinte .

Suivant la composition, deux martensites peuvent se former, respectivement désignées par  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$

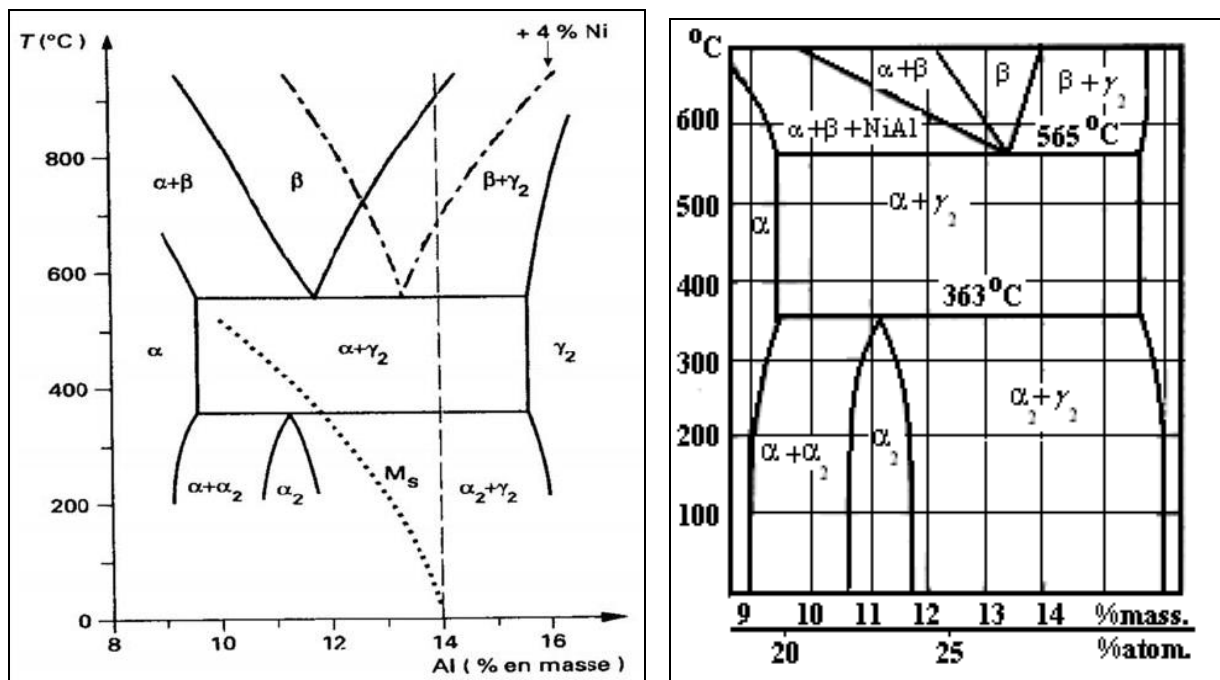
Les caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre sont regroupées dans le tableau I-1.

**Tableau I-1 : Caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre dans les alliages Cu-Al-Ni [7].**

phase	structure	$a_0$ (nm)	$b_0$ (nm)	$c_0$ (nm)	remarques
$\beta$	c.c. désordonnée (A2)	0,2917			12,5 % Al
$\alpha$	c.f.c. désordonnée	0,361 - 0,366			0 - 9 % Al
$\gamma_2$	cubique complexe	0,8699			$\text{Cu}_9\text{Al}_4$ composé intermétallique
$\alpha_2$	c.f.c. ordonnée	0,3678			10,8 - 11,8 % Al
$\beta_1$	cubique ordonnée (DO3)	0,5896			L'ordre s'établit en deux étapes (B2 puis L2 <sub>1</sub> )
$\beta'_1$	orthorhombique ordonnée (18R)	0,4494	0,5194	3,819	martensite avec défauts internes
$\gamma'_1$	orthorhombique ordonnée (2H)	0,4389	0,5342	0,4224	Cu - 13,7 % Al - 4 % Ni
$\beta'_2$	structure type CsCl (B2)	0,289			composé intermétallique NiAl

La structure de trempe est essentiellement du type  $\beta'_1$ , lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 14 % mass. La martensite  $\gamma'_1$  ne peut se former que pour des teneurs en aluminium supérieures à 14 % mass. Notons, par ailleurs, que la structure  $\gamma'_1$  est susceptible d'évoluer si on lui applique une contrainte. En effet, la martensite  $\gamma'_1$  se transforme alors en une structure notée  $\beta''_1$ (18R2) proche de celle de  $\beta'_1$ . Par contre, si une contrainte est appliquée à la phase  $\beta_1$  (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  $\beta'_1$  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) [7].



**Figure I-5 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni, (..... diagramme métastable) [6].**

### I-3.3.1.1 Phase austénitique

Les alliages Cu-Al-Ni présentent une phase austénitique  $\beta$  à haute température, à partir de laquelle on peut avoir une transformation martensitique thermoélastique, ce qui nécessite une trempe pour éviter les réactions de précipitations. Lors de la trempe cette phase  $\beta$  de structure cubique centrée A2 subit deux transitions de mise en ordre successives des premiers et seconds voisins respectivement (la première donne naissance à la phase  $\beta_2$  de structure B2 (type CsCl) et la deuxième s'achève par la phase  $\beta_3$  de structure cubique ordonnée L2<sub>1</sub> (type Cu<sub>2</sub>AlMn) (figure I-6).

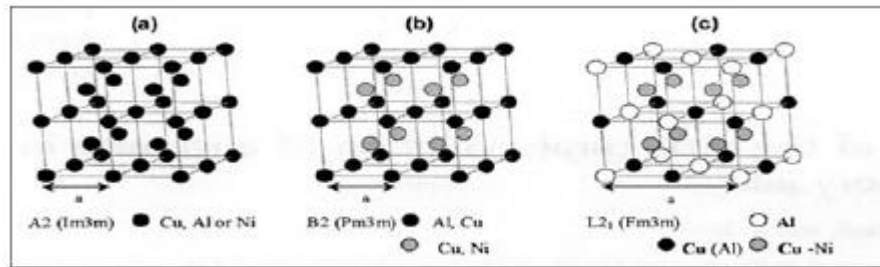


Figure I-6 : Représentation atomique des structures austénitiques de Cu-Al-Ni [8].

Dans ces alliages, il est très difficile d'éviter la première transition de mise en ordre, mais on peut obtenir la phase  $\beta_2$  (B2) à l'ambiante en évitant la deuxième mise en ordre des seconds voisins dans certains cas [8].

### I-3.3.1.2 Phase martensitique

La phase martensitique des alliages à base de cuivre peut se présenter sous différentes formes selon la composition chimique. Toutes les structures des martensites de ces alliages peuvent être représentées par un empilement de plans compacts de type cubique à face centrée. Le type d'empilement de la martensite dépend de la concentration électronique par atome ( $e/a$ ) et le nombre des plans denses de la maille. Les différents types de martensite ont été classifiés en  $\alpha'$ ,  $\beta'$  et  $\gamma'$ . Leurs représentations structurales sont montrées sur la figure I-7 :

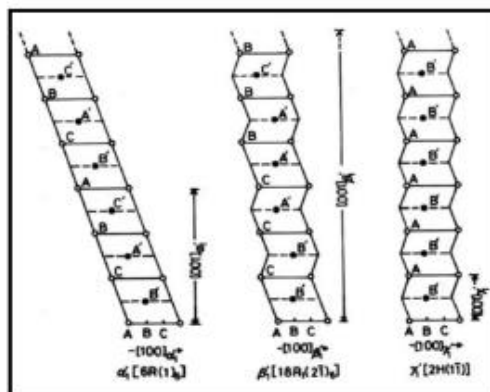


Figure I-7 : Représentation structurale de martensite 6R, 18R et 2H, [9]

### I-3.4 Propriétés des alliages à mémoire de forme classiques

Elles sont résumées sur le tableau suivant :

**Tableau I-2 : propriétés des alliages à mémoire de forme classiques [8].**

Propriétés	Unités	Cu-Al-Be		Cu-Al-Ni		Cu-Zn-Al		Ni-Ti
		polycristal	monocristal	polycristal	monocristal	polycristal	monocristal	polycristal
<b>Propriétés physiques</b>								
P <sup>t</sup> de fusion	°C	950-990		100-1050		950-1020		1260-1310
densité	Kg/m <sup>3</sup>	7300		7100-7200		7800-8000		6400-6500
Résistivité électrique (aust - mart)	Ω.ml 10 <sup>-6</sup>	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 <sup>-6</sup> . K <sup>-1</sup>			17		17		6.6-10
Chaleur spécifique	J/ (Kg.K)			440		390		470-620
Enthalpie de transformation	J/ Kg	7200		9000		7000		2800
<b>Propriétés mécaniques</b>								
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
<b>Propriétés de Transformation</b>								
Domaine de transformation	°C	-200 à +180		-100 à +170		-100 à +100		-100 à +110
<b>hystérésis</b>								
Hystérésis (As-M <sub>f</sub> )	°C	20-25	30-80	20-25	30-80	10-20	30-80	30-80
Hystérésis (A <sub>f</sub> -M <sub>s</sub> )	°C	15-20	30	20-30	30	10-20	30	30
<b>Déformation maximale</b>								
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	<sup>o</sup> 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-4 Les matériaux nanostructurés**

### **I-4.1 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-4.2 Les nanomatériaux**

Les nanomatériaux, également appelés matériaux nanophasés ou nanostructurés, font actuellement l'objet d'un grand nombre de travaux, dont Chakravorty et Giri [10] ont récemment présenté une revue.

Une taille de grain comprise entre 1 et 50 nm leur confère des propriétés différentes de celles des solides plus petits, ainsi que celles des matériaux de dimensions plus élevées, pour la même composition chimique. Une caractéristique principale des nanomatériaux est un rapport surface/volume élevé. [11] décompose le matériau en une fraction « intérieure » et une fraction «

superficielle » d'importances comparables, et considère qu'il s'agit d'un nouveau type de structure à l'état solide.

On peut préparer des matériaux monophasés à grains ultrafins, mais aussi une dispersion nanométrique dans une matrice ; dans ce cas, Schwarz et al [12] a introduit le concept de **nanocomposites** pour désigner une nouvelle classe de matériaux possédant à la fois les caractéristiques des composites et celles des 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. Les propriétés nouvelles des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux. Le premier est l'effet de confinement, lié à la faible taille des « briques » élémentaires. Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées, comme une grande mobilité atomique, par exemple. Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus intime.

#### **I-4.3 Classification des nanomatériaux**

D'un point de vue microstructural, Niihara et Suzuki [13] distinguent trois catégories de nanocomposites, figure 1-8 : les nanocomposites intergranulaires, où les nanoparticules sont réparties le long des joints de grains de la matrice, les nanocomposites intragranulaires, où les nanoparticules métalliques ou céramiques sont dispersées à l'intérieur des grains de la matrice. Bien évidemment, il peut exister aussi des composites mixtes "intra-inter", en plus des composites « nano-nano », dans lesquels les deux phases sont des dimensions nanométriques.

Comme ils peuvent être regroupés en catégories caractéristiques de la dimensionnalité de la nanostructure. On distingue ainsi Figure I-9 les nanostructures 0-D (clusters d'atomes), 1-D (multicouches monocristallines), 2-D (surcouche polycristalline) et 3-D (matériaux nanophasés) [40].

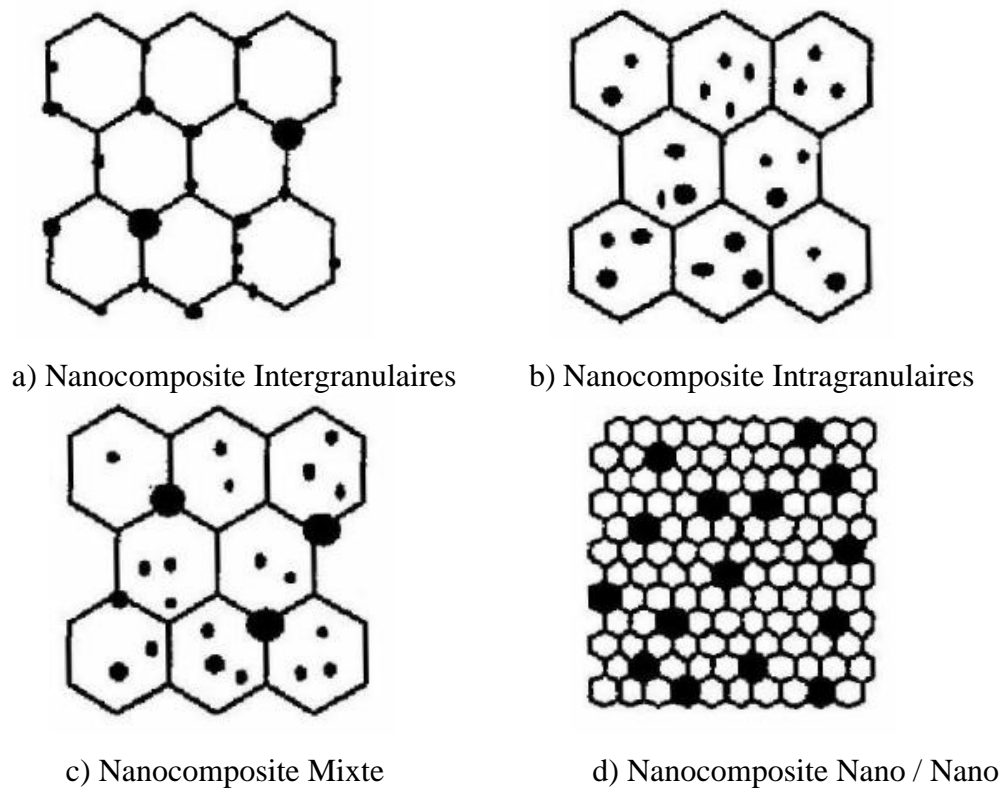


Figure I-8 : Les trois catégories microstructurales de nanocomposites, d'après Niihara et Nakahira [13].

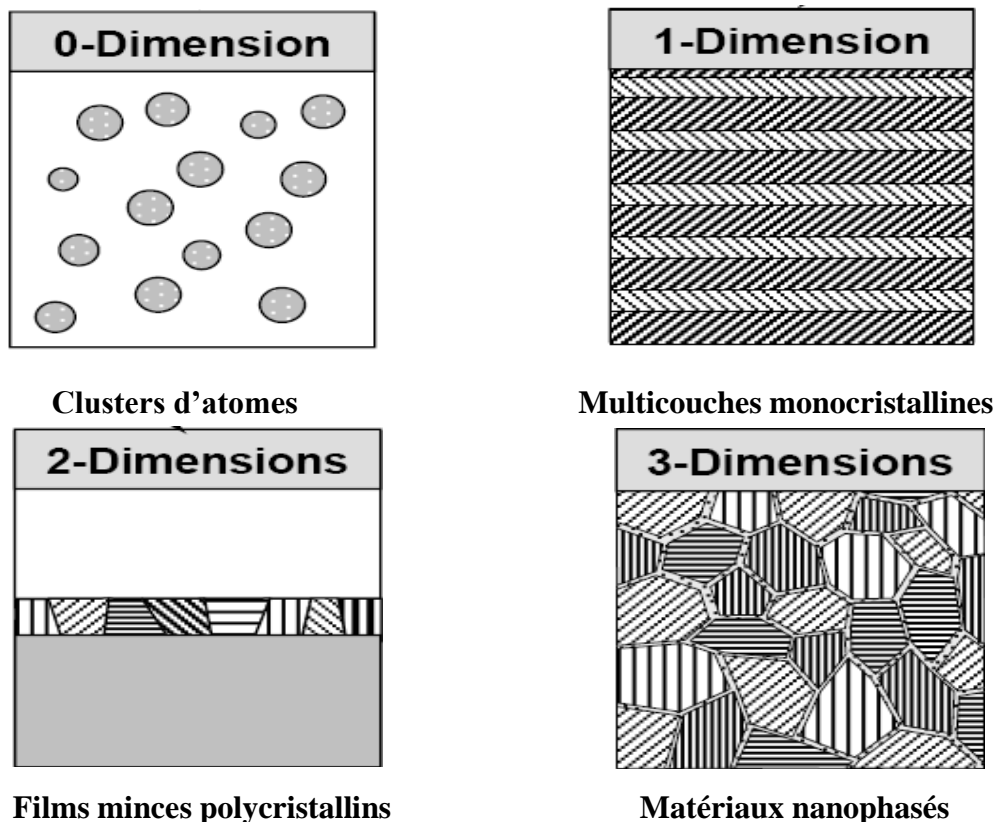


Figure I-9 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [14].

### **I-4.3.1 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 [14].

### **I-4.3.2 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).

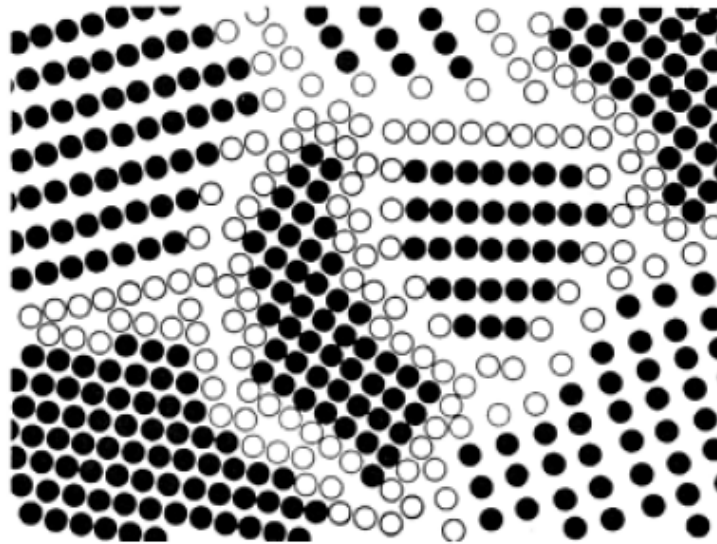
Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces (électrodéposition, « molecular beam epitaxy ») modifiées pour permettre la déposition alternée de 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<sup>ème</sup> phase interfaciale 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 magnéto-résistance géante [14].

### **I-4.3.3 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 [14].



**Figure I-10 : 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 [15].**

#### **I-4.4. Les propriétés des nanomatériaux**

Un grand nombre de travaux est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites et des résultats montrant l'énorme potentiel de ces matériaux. [16-17].

##### **I-4.4.1 Propriétés optiques**

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et d'effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases et la température de Curie) permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique. De même, plusieurs auteurs [18-19] ont recherché, avec succès, des effets quantiques dans des systèmes constitués de particules métalliques ultrafines et dispersées dans des matrices métalliques. Chatterjee et Chakravorty [20] ont montré que le coefficient d'absorption optique de composites M-SiO<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) dépendait de la nature du métal.

##### **I-4.4.2 Propriétés Chimiques**

Les matériaux de taille nanométriques ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiels chimiques et solubilités différentes, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydoréduction.

### **I-4.4.3 Propriétés électriques**

On peut moduler la résistivité des nanocomposites en contrôlant la taille des particules métalliques et la distance entre elles [16-17]. Les composites préparés par Abeles et al [21] ont trouvé des applications comme résistore dans les circuits électroniques. Un des problèmes fondamentaux les plus étudiés est celui de la transition métal – isolant dans les particules métalliques nanométriques. Fecht [22] considère que le diamètre critique est inférieur à 2 nm.

### **I-4.4.4 Propriétés magnétiques**

Les nanoparticules magnétiques ont généré des intérêts croissants au cours de ces dernières années en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (enregistrement magnétique, stockage, etc.). En effet, les nouvelles techniques de préparation ont permis de mieux contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules avec des compositions reproductibles et donc de comprendre ou d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intraparticulaire et interparticulaire.

De très nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés magnétiques de nanoparticules de fer dispersées dans l'alumine ou la silice, que ce soit sous forme de poudre ou de couche mince [23-24]. Parmi les propriétés améliorées, l'amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. Récemment, Murali [25] a observé un effet magnétocalorique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium et de gallium. L'extrême dépendance des propriétés magnétiques par rapport aux caractéristiques nanostructurales permet, lorsqu'elle est maîtrisée, de synthétiser des matériaux magnétiques nanocristallins, doux ou durs, aux propriétés remarquables. Les effets de la magnétorésistance géante ou colossale, qui reposent sur des couplages entre domaines ferromagnétiques séparés par un domaine non magnétique, ont également été rendus possibles par la faible taille des objets concernés

### **I-4.4.5 Autre Propriétés magnétique**

Les propriétés magnétiques ne sont pas les seules à être affectées par l'affinement de la taille de grain. Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de régions intergranulaires en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérablement accrue ou, au

contraire, à plus haute température, à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts actuels, on citera à titre d'exemple :

- la limite élastique  $R_c$  ,
- la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  ;
- la superplasticité: en effet, la réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de 100% voire 1000%. Bakker et al [26] ont obtenu un renforcement mécanique très important en dispersant des nanoparticules métalliques ou céramiques dans des matrices céramiques.

#### I-4.4.6 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 :

$$\sigma \text{ (ou H)} = \sigma_0 \text{ (ou H}_0\text{)} + kd^{-1/2} \quad (\text{I-4})$$

Avec

$\sigma$  : la contrainte.

H : la dureté.

$\sigma_0$  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-11 [15].

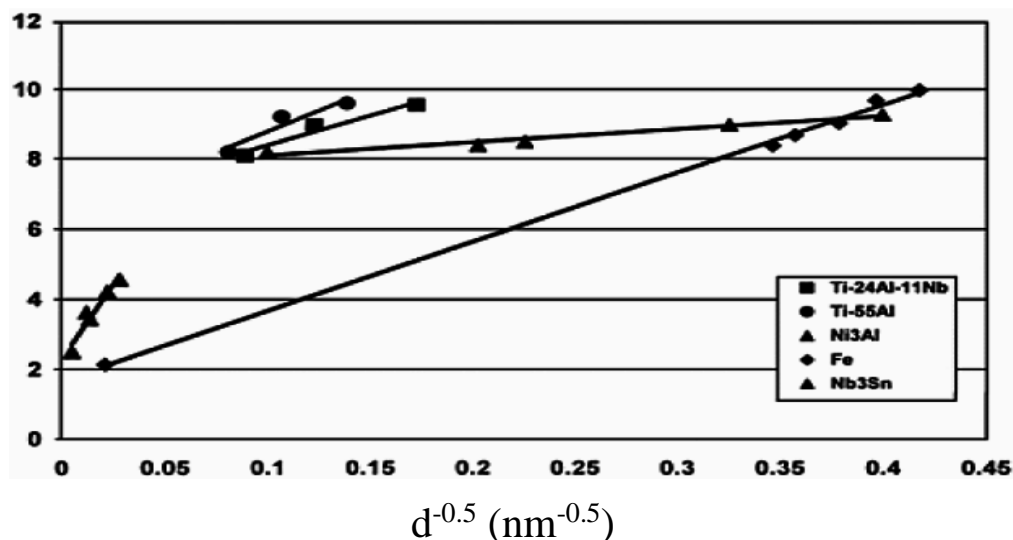


Figure I-11 : Variation de la dureté en fonction de  $d^{-1/2}$  pour les alliages de Fe, Nb<sub>3</sub>Sn, Ti-24Al-11Nb,  $\gamma$ -TiAl, et Ni<sub>3</sub>Al [15].

#### **I-4.4.7 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 diverses recherches menées sur les matériaux nanostructurés ont fait promettre une amélioration de la ductilité de composés céramiques et intermétalliques fragiles [15].

#### **I-4.4.8 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  $10 \mu\text{m}$  pour les alliages et  $1 \mu\text{m}$  pour les céramiques). Alors que les matériaux nanostructurés issus de techniques de déformations mécaniques sévères sont généralement superplastiques à des températures plus basses [27].

### **I-4.5. Élaboration des nanomatériaux**

#### **I-4.5.1. 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  $1\text{atm}$ . Les atomes ou les molécules évaporées 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 [28].

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 [29].

#### I-4.5.2 Élaboration par voie chimique

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

##### I-4.5.2.1 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-12. 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 CO<sub>2</sub> toujours présentes en très faibles quantités [30]. 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.

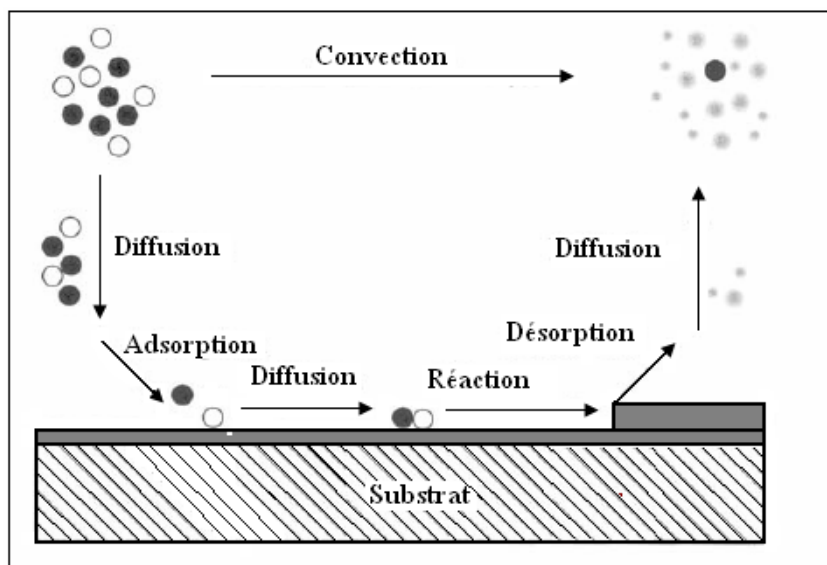


Figure I-12 : Dépôt chimique en phase vapeur [30].

#### **I-4.5.2.2. Les réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est la 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 coprécipitation 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-4.5.2.3. 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 [31].

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

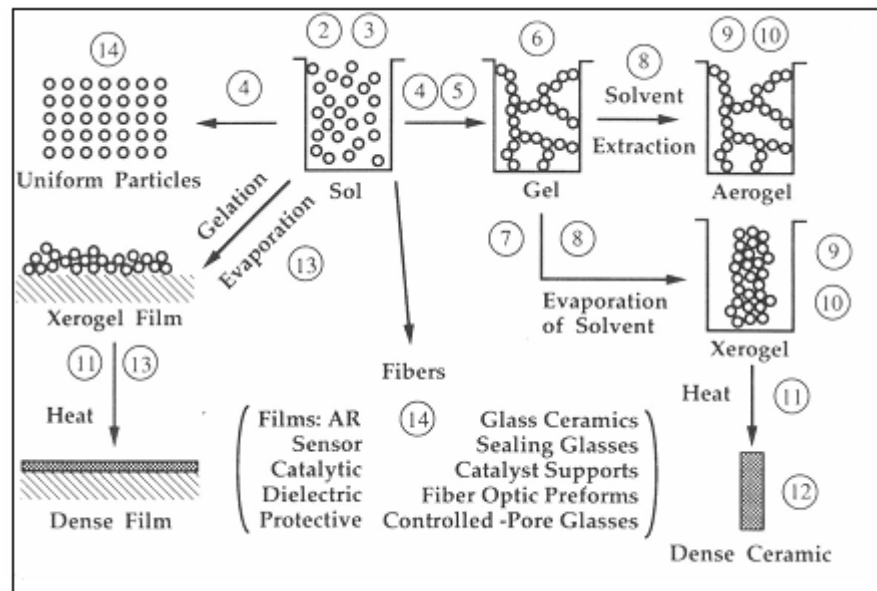


Figure I-13 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [31].

### I-4.5.3 Élaboration par voie mécanique

#### I-4.5.3.1 La mécanosynthèse

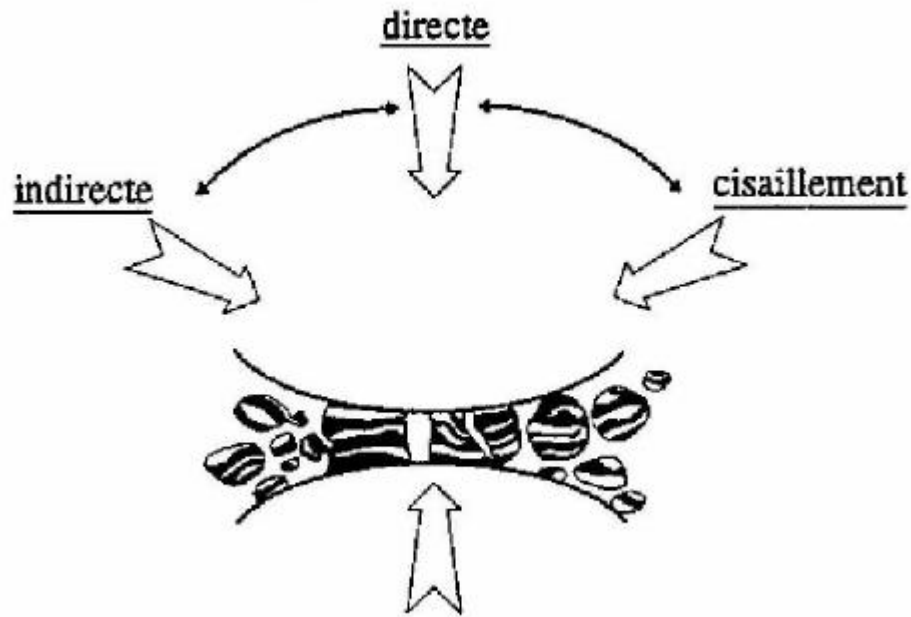
Contrairement au broyage classique utilisé depuis la Préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossible à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée à la fin des années 1970 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [32-33], suivi d'une consolidation par extrusion [34]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. Il s'est révélé être une technique intéressante pour provoquer une variété de réactions à l'état solide telles que: l'amorphisation [35], les transformations allotropiques [36-37], la formation de solutions solides [38], les réactions chimiques [39] et les synthèses d'alliages [40]. La mécanosynthèse se présente comme une des méthodes d'élaboration de nanomatériaux [41-42]. Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie: on parle de mécanosynthèse ("Mechanical Alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "Mechanical Milling", dans le cas contraire. Sous broyage, 30 à 50% du volume est occupé par les joints de grains [43]. Cette forte proportion qui fait que certains considèrent le matériau comme biphasé, conduit à des propriétés améliorées ou différentes de celles du matériau classique à grains micrométriques. Ces changements concernent

aussi bien les propriétés mécaniques, que magnétiques ou optiques [45-46]. Lors de la mécanosynthèse, les particules de poudre écrasées entre deux billes ou entre une bille et la paroi du broyeur sont déformées et fracturées, ce qui met à nu des surfaces métalliques propres favorisant le soudage des grains entre eux lors des chocs ultérieurs. Ceci entraîne l'apparition d'une structure très particulière constituée des lamelles successives des différents éléments de départ. Avec l'avancement du broyage (choc), cette structure lamellaire est progressivement affinée jusqu'à ne plus être discernable en microscope optique.

Au cours d'un choc, plusieurs types de forces agissent sur les poudres piégées entre les billes; principalement la compression et le cisaillement [47]. Plusieurs revues bibliographiques ont traité de la mécanosynthèse [48-49]. Pendant la mécanosynthèse, les chocs successifs induisent une élévation locale de la température. Ainsi, le broyage permet d'augmenter fortement la diffusion atomique grâce à l'élévation de température et à la présence de défauts. Le système broyé est considéré hors d'équilibre car le cisaillement plastique continu maintient une fraction des atomes en dehors de leurs positions d'équilibre [50-51]. Le solide broyé est dans un état réactif (activation mécanique) [52] grâce aux défauts, à la taille des cristallites et aux interfaces réactives. Dans le cas du broyage, la température locale est à relier aux conditions expérimentales et notamment à l'énergie de choc (l'énergie cinétique est reliée à la vitesse et à la densité des billes) [53-54]. Cependant, il n'existe pas de consensus sur la valeur de la température locale obtenue. Cette valeur est pourtant importante lorsque l'on considère des phénomènes qui font intervenir la diffusion à l'état solide. L'énergie dégagée durant la réaction de réduction ( $\Delta H_r$ ) permet d'obtenir des réactions auto-propagées ou même explosives durant le broyage [50,55]. En effet, l'initiation de la réaction en un petit volume localisé permet par l'énergie dégagée, sa propagation dans tout le système soumis au broyage. Ces réactions peuvent être conduites de manière progressive grâce au broyage dans un solvant [56]. Les conditions expérimentales affectent fortement le transfert énergétique des éléments de broyage vers le matériau et par conséquent la cinétique et les produits de la réaction [57-58]. Ces réactions peuvent en première approche être décomposées en trois étapes:

- période d'incubation : mélange des réactifs / réduction de la taille des cristallites et accumulations de défauts;
- la réaction proprement dite : Quand celle-ci progresse rapidement de manière auto-propagée, (combustion) ou plus lentement ;
- le mélange des produits de la réaction, la phase de transition et la possibilité d'obtenir des transformations de phase par une prolongation du temps de broyage.

Gerasimov et al [59] expliquent que la mécanosynthèse diffère profondément des réactions par diffusion à l'état solide car le processus de broyage induit une homogénéisation chimique en volume ainsi qu'une décomposition des produits formés. Il se forme alors un équilibre tribochimique différent d'un simple équilibre chimique car la règle des phases de Gibbs ne s'applique plus. L'équilibre tribochimique dépend à la fois de la composition chimique et du traitement mécanique [50]. Un solide cristallisé soumis à des opérations de broyage fixe de l'énergie, non seulement sous forme d'énergie superficielle, mais aussi dans des tensions internes et des défauts réticulaires. Enfin, Maurice et al [60] considèrent le processus de mécanosynthèse en termes de collisions, caractérisé par une succession de fragmentations et coalescences de grains de matériau ainsi que le montre la figure 1-14. Une remarque importante est à signaler, pour qu'une opération de mécanosynthèse se déroule correctement, un équilibre entre fracture et re-soudage est nécessaire. Si les poudres sont trop ductiles ou trop fragiles, cet équilibre entre les différentes étapes n'a pas lieu. Dans le cas des poudres ductiles qui ont une tendance excessive au soudage (entre elles ou sur les éléments du broyeur), un adjuvant de broyage est souvent ajouté en faible quantité (1 à 4% en poids) à la charge de poudre initiale. Cet adjuvant, en s'adsorbant à la surface des particules de poudre, minimise le soudage à froid entre particules et évite l'agglomération. Les adjuvants les plus couramment utilisés sont des composés organiques (acide stéarique, hexane, acide oxalique, méthanol...). En générale, ces adjuvants se décomposent pendant le broyage et réagissent avec la poudre pour former des composés (principalement des carbures et des oxydes) qui sont ensuite dispersés dans les particules de poudre. Habituellement, ces composés ne sont pas gênants car ils contribuent au renforcement du matériau.



**Figure I.14 : Fragmentation et coalescence pendant un processus De Mécanosynthèse [61].**

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 [62].

**Tableau I-3 : Élargissement de l'application de la mécanosynthèse [15].**

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-4.5.3.2. 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 [63] 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 [64], des alliages amorphes [65] ou encore de mettre en désordre des composés ordonnés [66]. 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 purs 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 [92]

$$T = F \sqrt{\frac{t}{\rho K_0 P C_p}} \quad (I-5)$$

Avec :

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

Où  $F = \sigma_n v_b$ .

$\sigma_n$ : la contrainte normale d'impact.

$\sigma_n = \rho_b v_l v_b$ .

$\rho_b$  : la densité de la bille.

$v_l$  : la vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier,  $\sim 5800$  m/s)

$v_b$  : la vitesse de la bille.

$\Delta t$  : le temps d'application de l'énergie  $F$ , et vaut  $2D_b/v_l$ ,

Où  $D_b$  : le diamètre de la bille.

$K_0$ ,  $\rho_p$ , 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-4.5.3.3 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 connue 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 listé comme suit [15] :

- 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-15. 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 est utilisé 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 [68], 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 cm<sup>3</sup> sont largement utilisés.

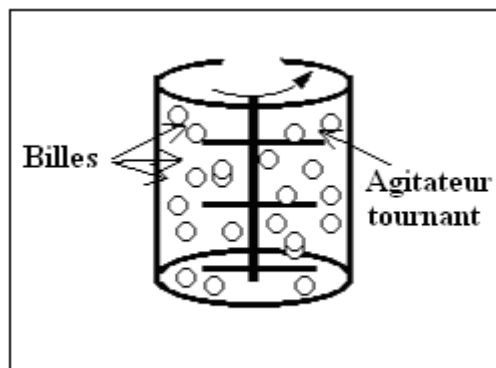


Figure I-15 : Le broyeur de type attriteur

### 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-16. 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 [69]. Ce broyeur est souhaitable pour quelques systèmes spéciaux qui sont très réactifs avec l'atmosphère environnante, [70].

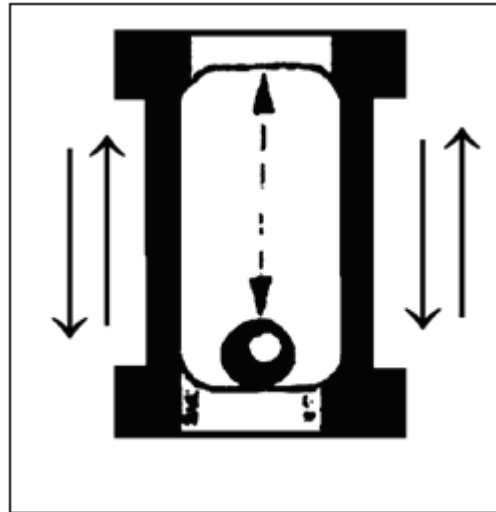


Figure I-16 : Schéma du broyeur vibratoire vertical [71].

### 3. Le broyeur agitateur

Les broyeurs agitateurs tels que les broyeurs SPEX Figure I-17, 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 vibrent 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'infinie 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 [72]. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C.

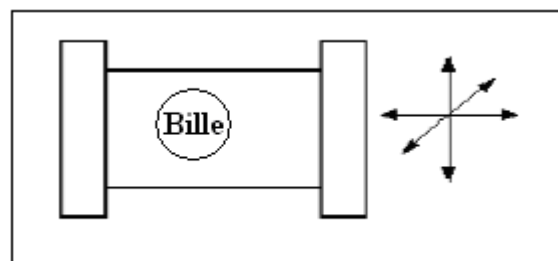


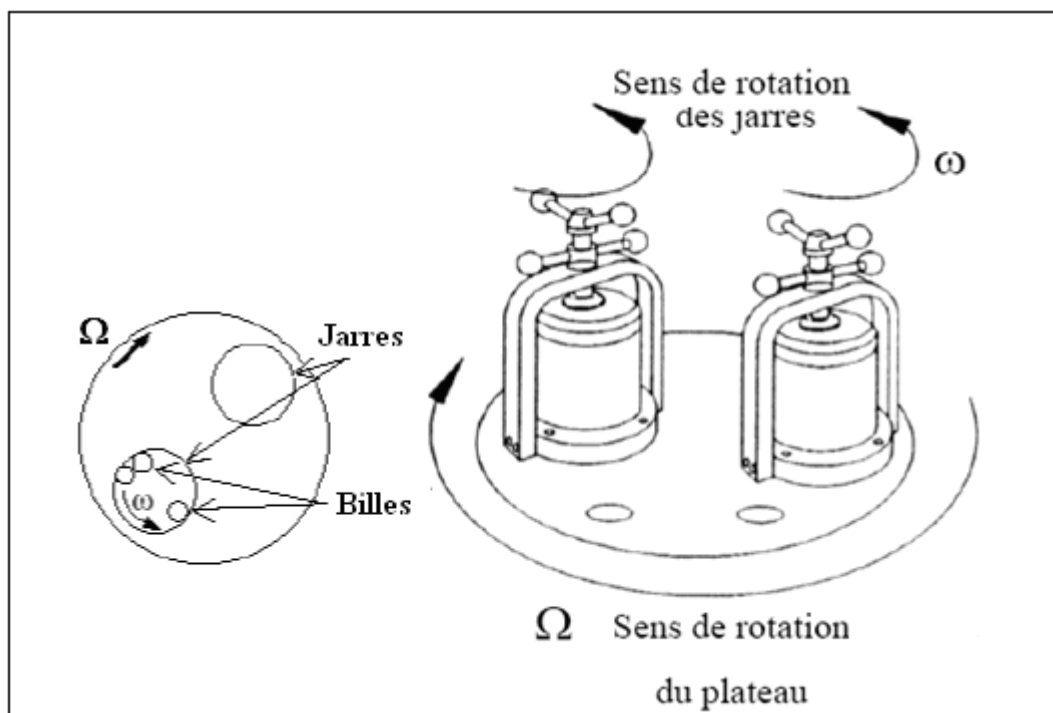
Figure I-17 : Le broyeur agitateur

#### 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-18. 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 [68].



**Figure I-18 : Schéma du broyeur planétaire [73].**

Le tableau I-5, permet de visualiser rapidement les caractéristiques des différents types de broyeurs.

**Tableau I-4 : Données relatives aux différents types de broyeurs existants [74].**

	Attriteur	Broyeur Planétaire	Broyeur Vibrant	
			Pulvérisette	Spex
Nombre de billes	> 1000	5-12	1	4-10
Diamètre des billes	2-10	10-20	20-70	10
Mouvement des billes	Roulement	roulement/choc	choc	choc
Vitesse des billes (m.s <sup>-1</sup> )	0-0,8	2,5-4	0,14-0,24	< 3,9
Fréquence de chocs (Hz)	> 1000	- 100	15-30	200
Atmosphère	Gaz	Gaz	gaz ou vide	gaz

### B. Influence de 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<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub> 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 :

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M_p} \quad (I-6)$$

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<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub> avec un broyeur planétaire instrumenté. Cet appareil fonctionne suivant le principe qu'il est possible de découpler la

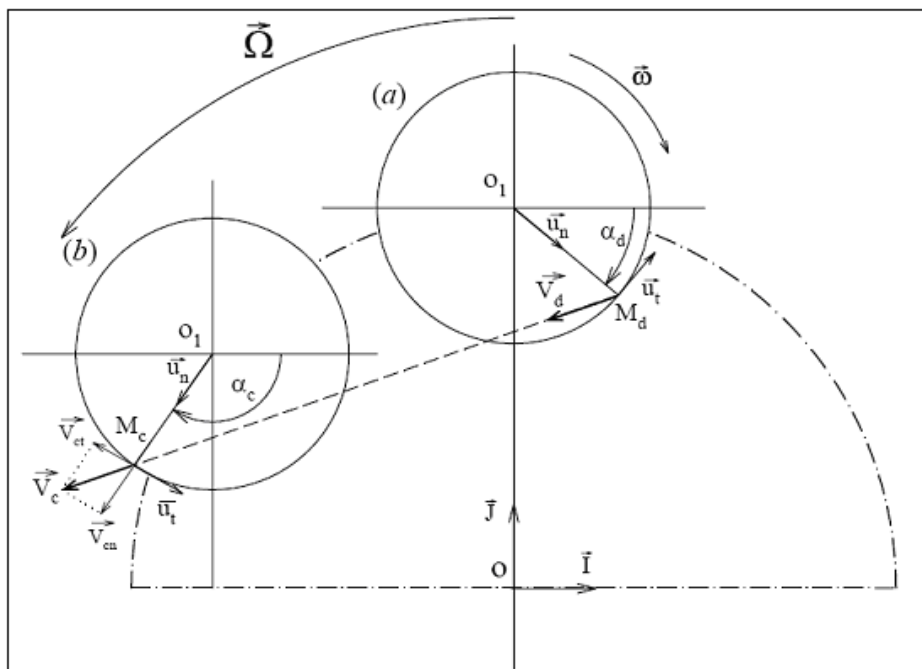
vitesse de rotation du plateau et celle des jarres sur elles-mêmes, ce qui permet d'étudier indépendamment le rôle de ces deux paramètres.

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  $\Omega^2$  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  $\omega$  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  $\Omega = -\omega$  [73].

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 :

$$\mathbf{I} = \mathbf{E} \times \mathbf{f} \quad (\text{I-7})$$

La Figure I-19 montre une représentation schématique d'une jarre de broyage au moment où la bille se détache de la paroi interne en  $M_d$ , puis à l'instant du premier choc qui survient en  $M_c$ . 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-19 : Broyeur planétaire : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement.  $\Omega$  est la vitesse angulaire du plateau tournant et  $\omega$  est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même [73].**

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  $\Omega$  et  $\omega$ . 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 % [73]

**Tableau I-5 : L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet [73].**

$\Omega, - \omega$ (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. Influence du temps de broyage

Le temps de broyage est l'un des plus importants paramètres de la mécanosynthèse. Normalement le temps est choisi 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 [72].

### D. Influence de la charge

Le rapport masse bille masse poudre, est une variable importante dans le broyage, il peut varier 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 [72].

### E. Influence de L'atmosphère de broyage

La plupart des études de mécanosynthèse sont effectuées sous argon ou plus rarement sous vide, du fait de la haute réactivité à l'oxygène des poudres engendrées. Néanmoins, en travaillant sous d'autres types d'atmosphère, un broyage réactif (ou mécano-chimie) peut être réalisé conduisant à la

formation de composés spécifiques. Il semble bien que l'argon soit un bon environnement pour un broyage où une atmosphère propre est nécessaire [75-76] alors que l'hélium est utilisé dans des cas très précis où un échange thermique particulier est essentiel [77,78]. En revanche, en présence d'azote, la mécanosynthèse peut devenir réactive [79] ou limiter l'amorphisation [80]. L'air est très souvent éliminé des processus de broyage pour des raisons d'oxydation des poudres [81] sauf dans les cas où un broyage réactif est désiré [82]. De plus en plus de liquides sont utilisés lors du broyage des matériaux afin de diminuer voir d'éliminer la contamination des poudres due à l'usure des éléments du broyeur. Parmi les nombreuses substances chimiques utilisées, on peut citer le toluène [83], le méthanol [84] ou l'heptane [85]. Elles permettent aussi d'éviter une agglomération trop importante des poudres entre elles ou avec les billes et donc de faciliter la récupération du matériau après broyage.

#### **F. Influence de La température de broyage**

Excepté pour les broyeurs opérant avec une seule bille, la majeure partie de l'énergie consommée dans le dispositif est transformée en chaleur par friction des billes entre elles ou avec les parois de la jarre et aussi des effets de friction. De ce fait, la température moyenne du système augmente et devrait pouvoir être modélisée. En effet, une étude plus détaillée du phénomène est présentée en APPENDICE B. La nature des composés obtenus après broyage peut être modifiée en fixant la température du système. L'élévation volontaire de la température des jarres évite dans certains cas l'amorphisation de poudres [86] alors que sa diminution permet de contrôler la cinétique de formation des composés [87].

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 [72].

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 [69]**

<b>Broyeurs</b>	<b>Vitesse de collision des billes et de la poudre <math>V_{\max}</math> (m/s)</b>	<b>Fréquence de collision pour une bille <math>F</math> (Hz)</b>	<b>Température moyenne du broyeur (°C)</b>	<b>Élévation locale de température (°C)</b>
Attriteur	0,01 à 0,8	/	150	< 1 pour une bille
SPEX	≤ 3,9	200	60	< 200
PO	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

### G. Nature des équipements de broyage

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le matériau final. Ainsi si le matériau constituant les jarres et les billes est différent de la poudre, on assiste à une contamination de la poudre. Pour éviter ce cas de figure, il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre, ce qui n'est possible qu'en de rares occasions.

#### I-4.5.3.4 Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre les billes où entre les billes et les parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression, figure 1-20. L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure). Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [88].

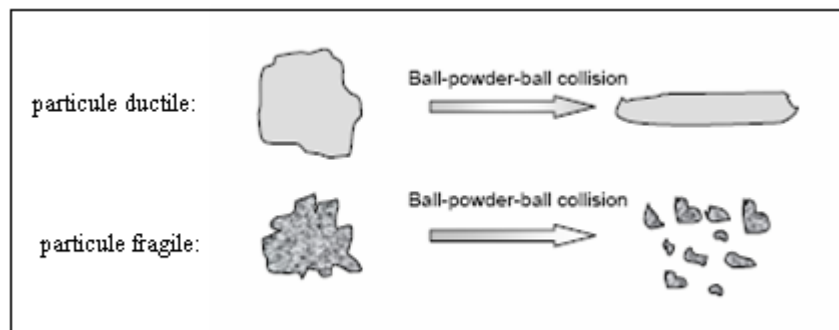


Figure I-20 : Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles [29].

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-21 [89].

### - 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 [89].

### - Le stade intermédiaire

À 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 [89].

### - Le stade final

Les particules deviennent de plus en plus fines, et la composition des particules individuelles converge 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 [89].

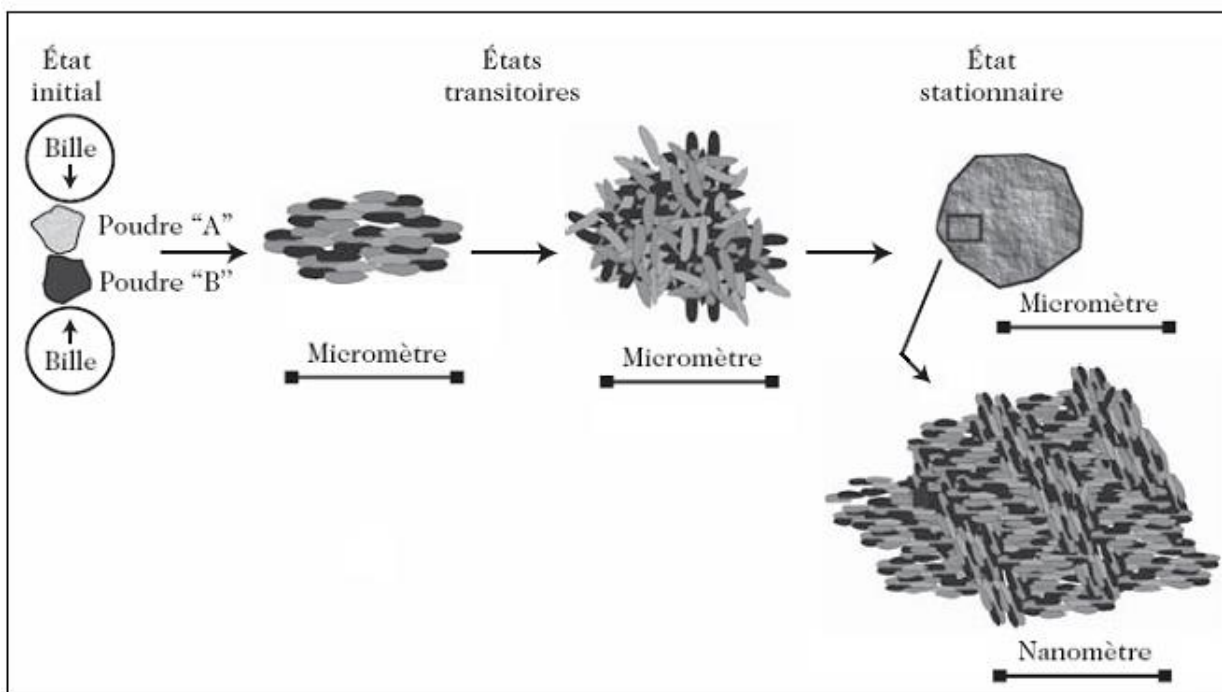


Figure I-21: Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage [90].

### **I-4.5.3.5 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'écrouissent et se fragmentent, et puis les lamelles de couches soudées s'entremêlent [72].

#### **- 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'écrouissent 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 [72].

#### **- 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 [72].

### **I-4.5.3.6 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 [72]:

$$d = k t^{-2/3} \quad (I-8)$$

Avec :

d : La taille de grains.

t : Le temps de broyage.

k : Une constante.

### **I-5. 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.

## I-6 LE FRITTAGE FLASH PAR TECHNOLOGIE SPS

### I-6.1 Historique

Au cours des années 90, une nouvelle technologie issue de la métallurgie des poudres a pris son essor au Japon et gagne progressivement de nombreux laboratoires à travers le monde. De technologie émergente, elle est devenue, en une vingtaine d'années, une technologie de pointe de plus en plus répandue. Il s'agit de la technologie FAST (Field Assisted Sintering Technology) mais qui est essentiellement connue sous l'appellation SPS (Spark Plasma Sintering). Cette technique a largement fait ses preuves ces dernières années et a donné lieu à une multitude de publications scientifiques [91]. La différence majeure par rapport aux techniques de frittage conventionnelles sous charge (compression isostatique à chaud ou pressage uniaxial à chaud) est le mode de chauffage de l'échantillon. En effet, le chauffage est assuré par le passage d'un courant électrique pulsé de forte intensité basse tension à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (généralement en graphite) et l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur alors que la mise en température du système est assurée par une source externe de chaleur lors d'un frittage conventionnel. Parallèlement, une charge uniaxiale est appliquée. Ce procédé autorise, par exemple, la possibilité d'élaborer des matériaux céramiques ou métalliques présentant des performances exceptionnelles, comme celles associées à des nanomatériaux denses grâce à son aptitude à obtenir des densités relatives très élevées tout en contenant la croissance des grains [92]. Elle permet, en effet, d'avoir des cycles de frittage très courts, tout au moins beaucoup plus courts que les méthodes de frittage plus traditionnelles. De plus, il est communément signalé des températures de frittage plus basses; ce qui peut contribuer à aller dans le même sens. En outre, d'autres domaines d'applications sont également bénéficiaires de cette technologie:

- L'élaboration de matériaux à gradient de toutes sortes,
- L'assemblage sans apport de matière.

Ce procédé est extrêmement versatile et on est loin d'avoir exploré toutes ses possibilités d'utilisation. Toutefois, il s'agit encore d'un outil de R&D implanté, principalement, dans les laboratoires publics ou privés et, relativement, peu de productions industrielles sont clairement identifiées. Par ailleurs, s'il est indéniable que de très nombreuses performances remarquables ont été atteintes via la technologie SPS. Il semble bien que, dans la grande majorité des cas, les performances soient acquises par une approche "essais-erreurs" et non à la suite d'un travail fondamental pour déterminer, a priori, les conditions nécessaires à imposer à la machine.

### I-6.2 Définition et spécificités du frittage

De nombreux ouvrages sont consacrés à l'élaboration des céramiques et, en particulier, à une étape essentielle de leur fabrication: **le frittage**. Le terme **frittage** est utilisé pour décrire l'évolution d'une poudre dans différentes activités industrielles: la chute de surface d'un catalyseur après un certain nombre de cycles d'utilisation, le grossissement des grains au cours de la synthèse thermique d'une poudre, l'augmentation de la densité d'une pièce après traitement thermique. Le terme lui-même mérite d'être précisé car il ne recouvre pas toujours la même réalité [93]

" Le **frittage** est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. [94]. " Le **frittage** est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants" [95]. Enfin, **le frittage**, tel qu'il est défini pour le grand public dans le Grand Larousse [96] (Il s'agit d'une approche de métallurgiste) nous permet de lister bon nombre des problématiques que nous avons rencontrées: " En métallurgie des poudres, l'opération de traitement thermique permet, à partir de poudres métalliques préalablement agglomérées par compression ou seulement disposées dans un moule, d'obtenir un matériau homogène et cohérent, par chauffage, généralement à l'abri de l'air, sous atmosphère de protection. À la différence des produits de fonderie obtenus par fusion et coulée de l'alliage, les produits frittés sont élaborés soit totalement à l'état solide, soit avec fusion partielle d'un constituant, mais sans fusion de l'ensemble des produits. La technique du frittage des poudres métalliques est dérivée de celle qui est employée depuis longtemps pour la cuisson des produits céramiques. Les phénomènes physico-chimiques qui interviennent au cours du traitement de frittage sont nombreux, complexes et interfèrent différemment suivant les caractéristiques des poudres et les conditions mêmes du traitement thermique. Au cours de l'élévation de température et durant son maintien, on distingue les stades successifs ou simultanés suivants:

- contact initial des particules agglomérées qui facilite d'autant mieux le développement des liaisons métalliques, particulièrement par diffusion à l'état solide;
- grossissement des points de contact, les ponts, entre particules;
- fermeture de la porosité ouverte;

— élimination progressive de la porosité fermée avec retrait dimensionnel corrélé à la densification du produit. Plusieurs mécanismes interviennent pour expliquer le transport de matière entre les grains comprimés, à partir des surfaces de contact où s'exercent les forces de liaisons atomiques. Dans le cas du frittage de poudre d'un métal pur, on constate:

— un transfert de matière par évaporation et condensation, ou sublimation, des parties convexes vers les parties concaves, ce qui favorise le développement des zones de contact entre grains;

— une diffusion en volume qui constitue le mécanisme primordial du frittage, par déplacement des atomes dans l'édifice cristallin suivant les lois générales de l'autodiffusion (pour un métal pur) ou de l'hétérodiffusion (pour des métaux différents);

— une diffusion superficielle et une diffusion plus limitée aux joints des grains;

— un fluage des grains déformés plastiquement, avec une recristallisation à haute température qui fait apparaître un nouveau réseau cristallin dans le produit fritté. Lorsque le frittage s'applique à des poudres de métaux différents, il y a formation d'alliage, soit totalement en phase solide (formation d'alliage de cupronickel à partir du mélange de poudres de cuivre et de nickel), soit avec apparition partielle d'une phase liquide lorsque la température de frittage est supérieure à la température de fusion du métal le plus fusible (formation d'alliage de cupro-étain, ou bronze, à partir de poudre de cuivre et de poudre d'étain) ou d'un eutectique. Les conditions pratiques du frittage sont influencées par la nature même des poudres et leur teneur en impuretés. Ainsi, la présence d'oxydes gêne et retarde le processus de frittage, la couche d'oxyde en surface des poudres s'opposant au transfert des atomes métalliques par diffusion. De même, la compression initiale des poudres favorise le développement des liaisons métalliques et est contrôlée par la densité apparente du comprimé. Les deux facteurs principaux du traitement sont évidemment la température et le temps, comme dans tout traitement thermique. Aussi, industriellement, le cuivre est fritté vers 700-800 C et le fer vers 1050-1200°C avec un maintien en température de 15 à 40mn. Un autre facteur important est la nature de l'atmosphère de protection qui permet de maintenir les produits à l'abri de l'oxydation de l'air ou dans une atmosphère de gaz réducteur ou encore sous vide." D'une manière générale, au cours du frittage, deux phénomènes sont en compétition: **la densification** et **la croissance des grains**. Trois stades sont généralement distingués au cours du frittage :

- **le stade initial** : il y a formation de ponts entre les particules qui gardent leurs identités

- **le stade intermédiaire** : la microstructure change d'aspect ; les grains deviennent de forme polyédrique, s'accrochent les uns aux autres et une porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques,

- **le stade final** : la porosité devient fermée et un grossissement des grains est souvent observé. En termes de frittage, l'objectif est bien souvent et, ce, depuis longtemps, l'obtention de matériaux à la fois denses et à la fois constitués d'une microstructure très fine. De nombreuses propriétés peuvent en effet être améliorées, voire optimisées, en conjuguant ces deux caractéristiques. La technologie SPS, dite de frittage flash, qui combine un mode de chauffage "au plus proche du matériau" et l'application d'une pression uniaxiale, s'est développé dans cette perspective.

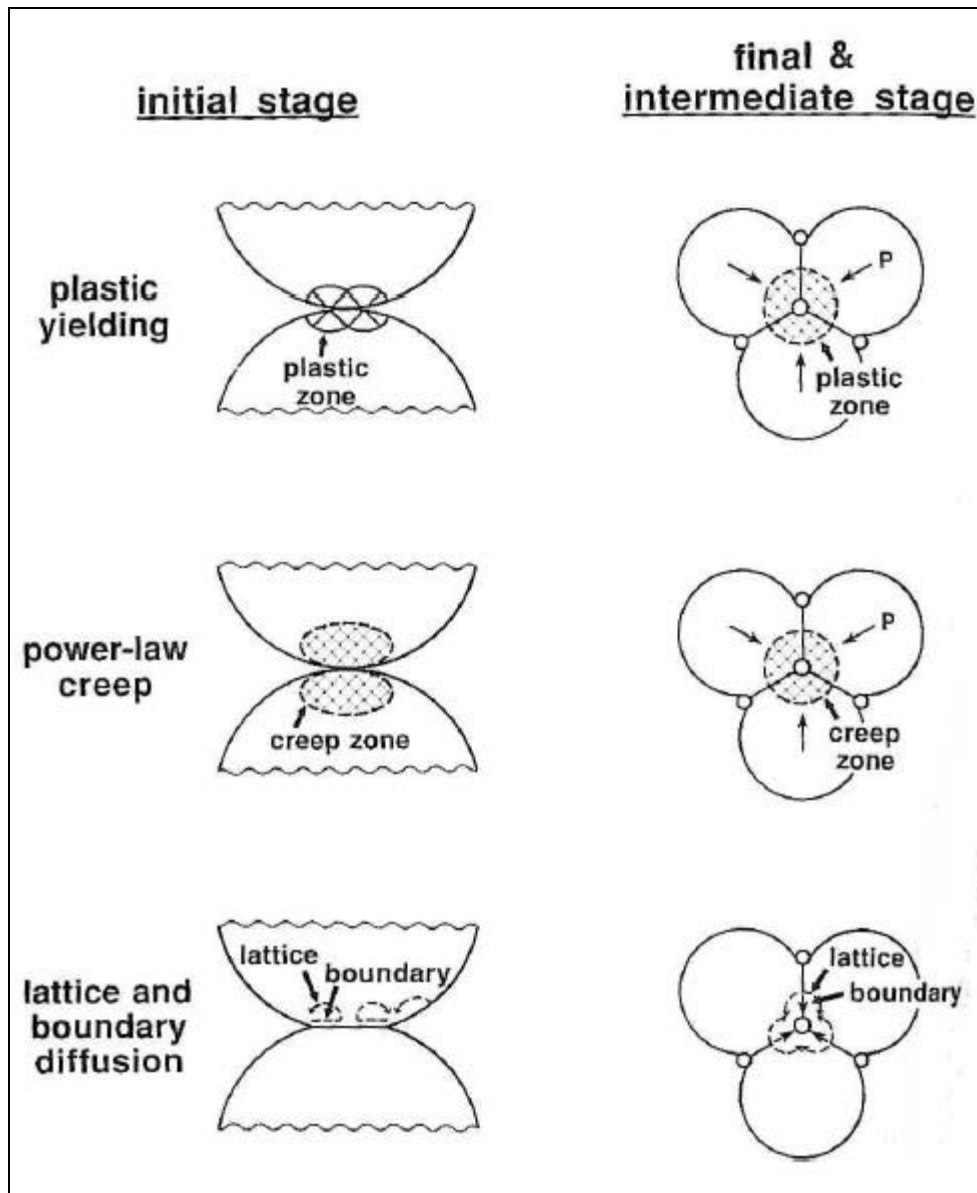


Figure I-22 : schéma des phases initiales et finales par pression pour des poudres sphériques. Les phénomènes de transport de masses aux coins et autour des pores sont présentés [97].

### I-6.3 Principe

La différence majeure entre le SPS et le frittage HP réside dans le fait que la source de chaleur en SPS n'est pas externe, mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes (Fig. I-23) passe à travers la cellule de pressage et éventuellement à travers l'échantillon, selon sa conductivité électrique. La modélisation de la densité de courant au cours du frittage SPS dans le cas d'un matériau isolant et dans le cas d'un matériau conducteur est représentée (Fig. I-24).

Dans le cas de matériaux peu ou non conducteurs, l'essentiel du courant passe par la matrice alors que, pour les matériaux conducteurs, une fraction plus ou moins importante (en fonction de la différence de conductivité matériau-matrice) passe par le matériau. Ceci entraîne des distributions radiales de densité de courants complexes et différentes d'un matériau à l'autre [98]. Xiong *et al.* [99] ont visualisé ces effets sur une pastille de nitrure d'aluminium pour laquelle le coeur reste opaque et blanc alors que le bord devient translucide. Ces variations de propriétés optiques sont liées à une densité de courant plus importante sur la partie interne de la matrice par rapport au reste de celle-ci ce qui entraîne un gradient de température et par conséquent de densité de la surface vers le coeur de la pastille.

Les phénomènes qui régissent le frittage dans une machine SPS sont toutefois encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches afin de mieux maîtriser ce procédé. Différents auteurs présentent des hypothèses permettant d'expliquer la différence de température de frittage entre ce nouveau procédé et les procédés conventionnel

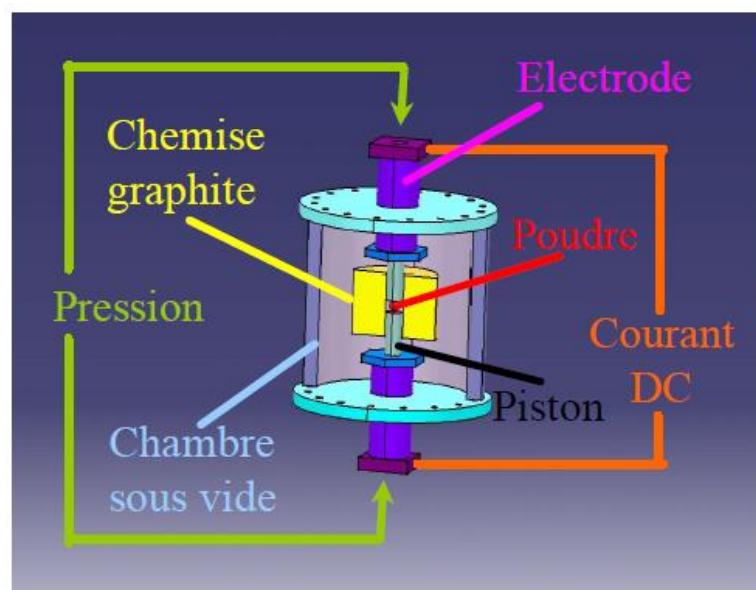
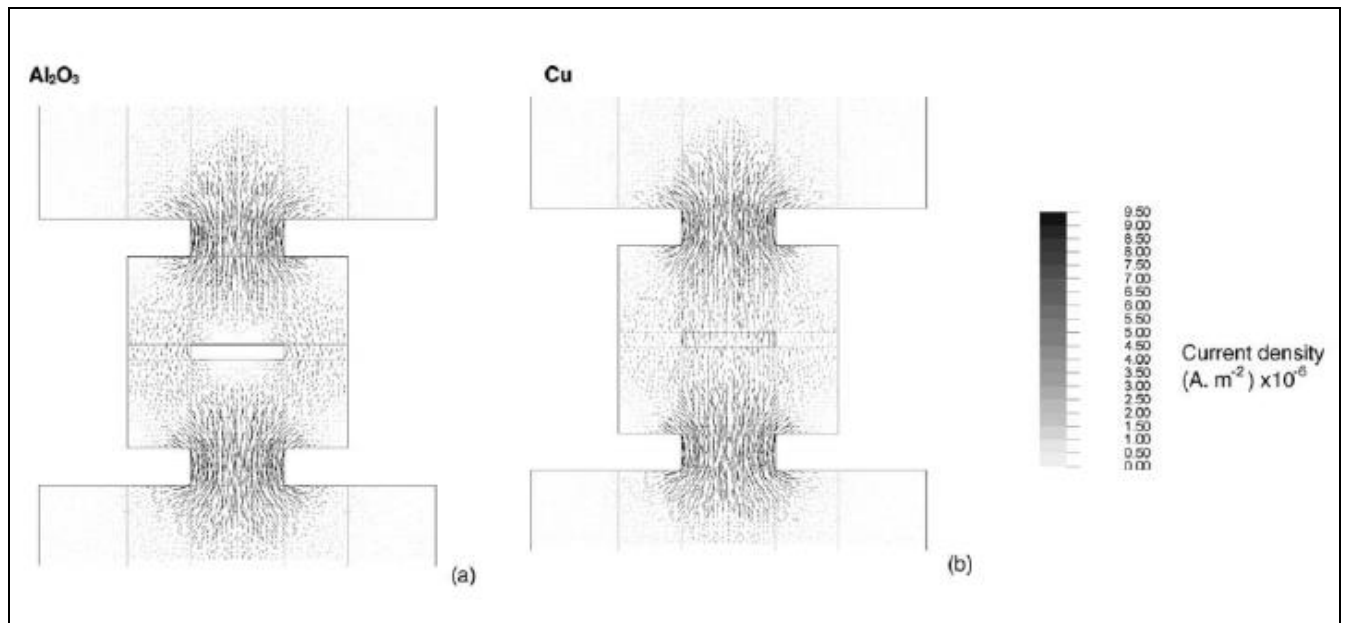


Figure I-23 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering [100].

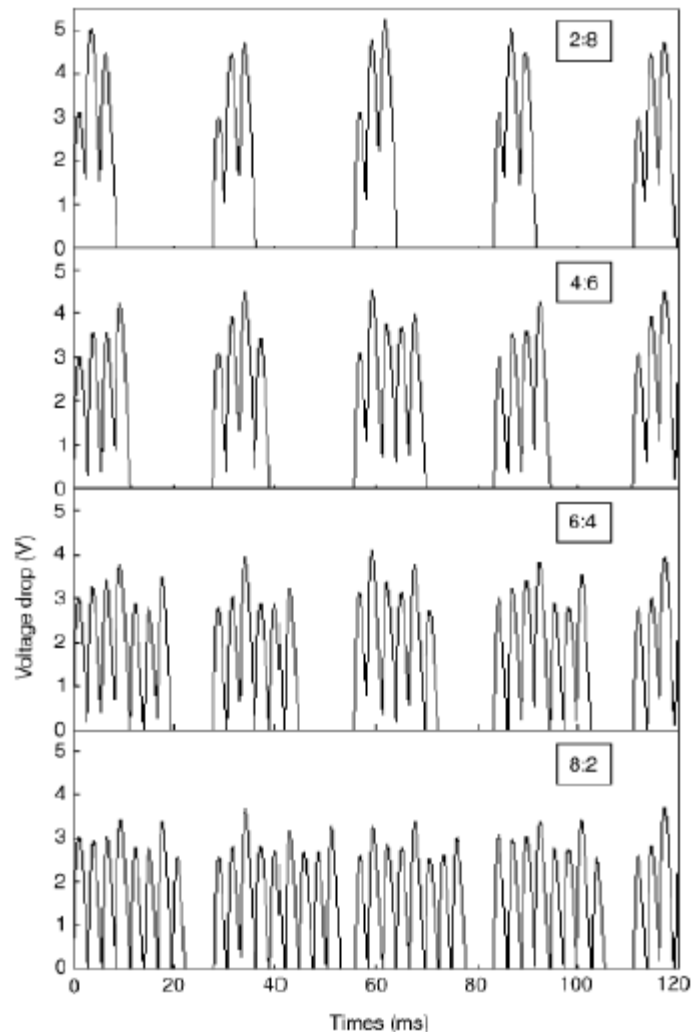


**Figure I-24 : Modélisation des lignes de courant en fonction du matériau :  
(a) isolant (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou (b) conducteur (Cu) [101].**

La cellule de pressage est souvent constituée d'une matrice et de pistons en graphite, mais elle peut également être en acier ou en carbure ultra-dur ou cermet (de type WC-Co). L'usage de graphite spécifique pour les matrices permet d'atteindre une température de l'ordre de 2000°C et une pression uniaxiale pouvant aller jusqu'à 160 MPa. En revanche, l'usage de matrices en acier ou en cermet WC-Co limite la température de frittage à respectivement 500°C et 700°C mais permet de monter plus haut en pression. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut également être conduit sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) ou oxydante (mais dans ce dernier cas les outillages en graphite sont à proscrire).

Dans la plupart des installations SPS courantes, des séries de trains de pulses de courant continu d'intensité et de tension variables, entrecoupés de temps morts, sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée. Ces trains de pulse (ou séquence ou encore paramètre de pulses) sont habituellement notés (X:Y), X désignant le nombre de pulses et Y le nombre de temps morts, chacun durant 3,3 ms. Chen *et al.* [102] ont montré que les pulses d'un train n'ont pas toujours la même intensité (Fig. I-25), mais, pour une température donnée (c'est-à-dire à puissance dissipée constante), les valeurs maximales de la tension et de l'intensité augmentent lorsque l'on diminue le nombre de pulses. La cellule (pistons + matrice) elle-même agit donc en tant que source de chaleur ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600°C/min et plus) et

assure un bon transfert de la chaleur à l'échantillon. La température et le courant ne sont pas des paramètres indépendants, et il peut être difficile de séparer les effets intrinsèques du courant de leur effet thermique (effet Joule).



**Figure I.25: Enregistrement, par l'intermédiaire d'une mesure de la tension aux bornes d'un shunt, de l'évolution de l'intensité électrique des pulses en fonction du train de pulses (X:Y) [102].**

#### I-6.4 Création d'un plasma

Le procédé frittage SPS a souvent été basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents aux décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas [103,104,105]. Une théorie fondée sur la création de plasmas autour des particules est fournie de manière récurrente par une grande partie de la communauté scientifique travaillant sur ce type de procédé fig 1-26. Cette théorie est basée sur la création de plasmas entre les particules favorisant la formation de ponts. De plus, ces plasmas créeraient, entre les grains, des zones portées à très grandes températures. Ces hautes températures

locales seraient à l'origine de la vaporisation de la fusion de la surface des poudres activant la création des ponts en outre, certains auteurs pensent que les plasmas générés aux contacts des particules auraient pour effet bénéfique d'éliminer les impuretés de surface et amélioreraient ainsi la densification. Cependant, la formation de ces microplasmas n'a toujours pas été clairement démontré et fait toujours l'objet de débats. Hulbert et al. [106] donnent une preuve expérimentale de l'absence de plasma pendant un frittage par SPS.

Certains auteurs, au contraire, pensent que le SPS n'est pas un procédé fondamentalement différent des autres techniques de frittage puisque le frittage ne serait seulement dû qu'à un effet joule accentué au niveau des contacts entre les particules (a priori, dans le cas de la poudre métalliques). Ainsi, le procédé SPS ne serait qu'une manière différente de chauffer la poudre en facilitant sa densification tout en limitant le grossissement des grains.

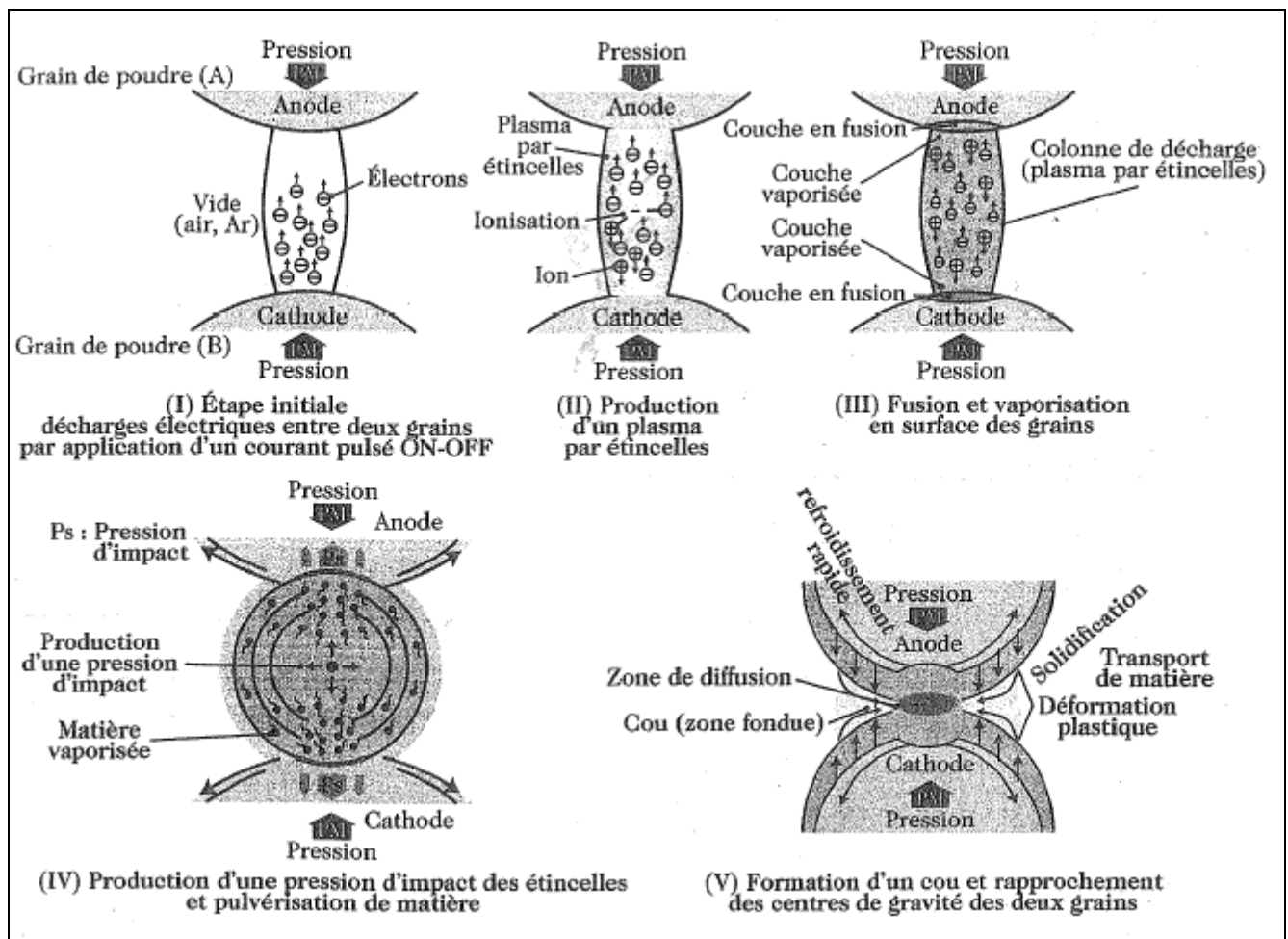


Figure I-26 : Schéma de principe des phénomènes de production d'un arc (Spark) et d'une décharge plasma [107].

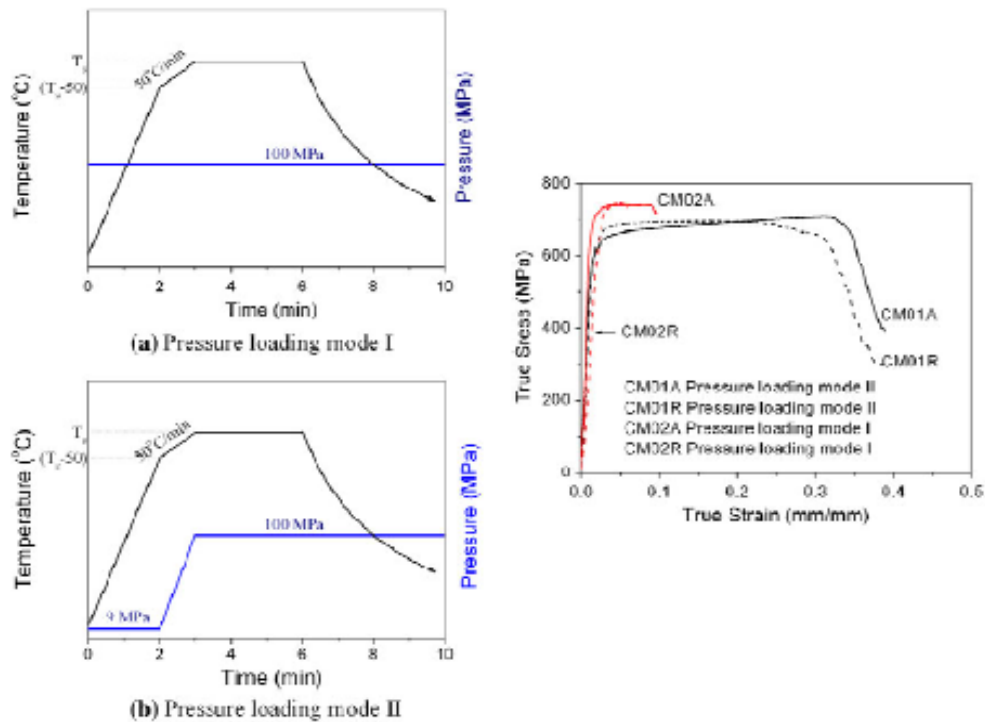
## **I-6.5 Mécanismes spécifiques au SPS**

### **I-6.5.1 Influence des paramètres du procédé**

Le procédé SPS comporte de nombreux paramètres sur lesquels il est possible d'influer afin de modifier le cycle de densification. On peut par exemple citer les paramètres de pression, courant, vitesse de chauffe, température de palier isotherme, durée de palier isotherme, etc.

#### **A- Pression**

Le cycle de pression utilisé lors de la densification SPS est important. En effet, une étude menée par Liu en 2012 [108] a montré que pour une poudre d'aluminium 5083 compactée à 400°C, le mode de chargement induisait de grandes différences en termes de propriétés mécaniques. Les cycles SPS effectués sont représentés à gauche de la Figure I-27. Le premier est un chargement statique de 100MPa durant tout le cycle, tandis que le second correspond à l'application d'une force de 9MPa au début du cycle puis à l'augmentation de cette charge à 100MPa lorsque la température de palier est atteinte. Ces différences de chargement entraînent de nettes différences de comportement en compression, le premier cycle favorisant la résistance à la rupture tandis que le second est préférable pour la ductilité. Les auteurs justifient ce comportement par deux arguments. En premier lieu, l'application d'une charge progressive permettrait d'éviter la rétention de gaz à l'intérieur de la pastille et de limiter la présence de porosités résiduelles. En deuxième lieu, les hétérogénéités de température entre les coeurs de particules et les cous seraient plus importantes. Cela permettrait une croissance des cous plus rapide alors que la température moyenne des particules est plus faible.



**Figure I-27 : A gauche : types de chargement effectués lors de la densification à 400°C. A droite propriétés mécaniques en compression selon le type de chargement et selon la direction de la pastille : A pour axial et R pour radial.[108]**

Selon Nygren et al.[109], la densification est grandement améliorée par la pression appliquée sur l'échantillon ce qui permet d'abaisser la température du frittage, d'augmenter l'aire de contact entre les particules et donc d'améliorer les phénomènes de diffusion. En ce qui concerne cette influence de la pression dans la technologie SPS, on se retrouve dans une situation très similaire à celle rencontrée dans le cas d'un frittage sous charge uniaxiale.

### B- Courant

Le courant est un paramètre important de la densification durant le procédé SPS. De nombreuses études se sont attachées à essayer diverses formes de courant pulsé appliquées dans le but d'améliorer la densification. Nous ne nous attacherons pas à détailler ces études, nous allons seulement nous intéresser à l'influence de l'intensité du courant sur les mécanismes de densification. Deux effets peuvent être distingués. Le premier est la distribution du courant dans un matériau conducteur. En effet le courant choisira un chemin dans l'agglomérat de particules qui conduira à des hétérogénéités de génération de chaleur par effet joule. Le deuxième effet est l'influence du courant sur les mécanismes de diffusion, appelée électromigration. Quand on applique une différence de potentiel à une interface, il y a une circulation des électrons. Dans les métaux, lorsque

ces flux sont importants, il peut également y avoir un déplacement des atomes. Ce mécanisme apparaît dans des applications avec de très fortes densités de courant, comme en microélectronique par exemple. Beaucoup d'auteurs sont réservés sur cet effet, mais quelques évidences expérimentales ont montré la véracité de cette influence.

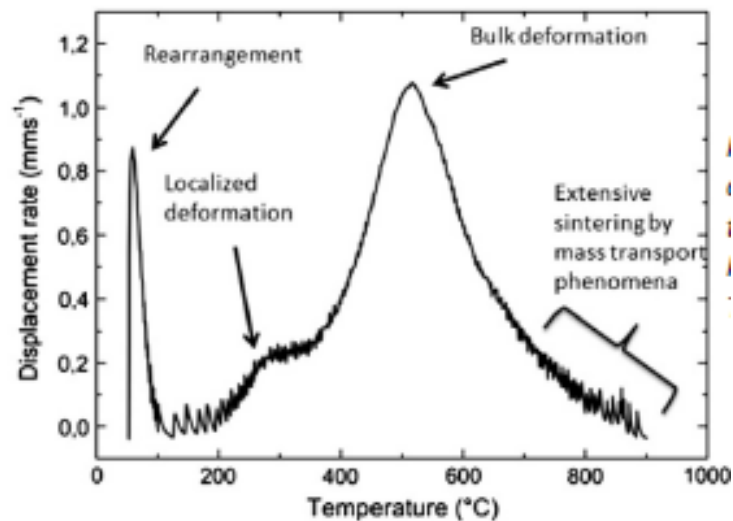
### **I-6.5.2 État initial de la poudre**

Un autre paramètre qui a son importance est l'état initial de la poudre avant la densification.

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, beaucoup d'études ont consisté à broyer la poudre avant densification dans le but d'atteindre des microstructures plus fines, et donc d'améliorer les propriétés mécaniques. Peu d'entre elles se sont penchées sur les mécanismes mis en jeu pendant la densification. En 2007, Razavi Hesabi [110] a comparé la densification (hors SPS) de poudres d'aluminium contenant 5% de particules d'alumine (35nm) préparée par Homogénéisatrice et par broyage. Les principales conclusions montrent que les particules broyées présentent une morphologie différente qui augmente la part de densification due au réarrangement des particules. Par contre, la déformation plastique est retardée à cause de l'écrouissage subi lors du broyage. Pour ce qui est du SPS, la densification est facilitée pour des poudres broyées [111]. Selon les auteurs, deux raisons peuvent être invoquées : les nanoparticules ont une énergie de surface plus importante, ce qui rend plus rapide la diffusion et diminue la température de frittage. De plus, les étapes finales de densification faisant appel à de la diffusion aux joints de grains ou en volume, une microstructure à plus petits grains favorisera la diffusion et l'accélération de la densification.

La vitesse de densification est selon les auteurs inversement proportionnelle à la taille de grains.

Diouf et coll. [112,113] ont étudié l'influence de la granulométrie de poudres de cuivre atomisées sur les différents mécanismes décrits en Figure I-28. Il en résulte que les phases de réorganisation et de déformation locale sont augmentées par l'augmentation de la taille des particules. Une grande taille de particules génère une plus forte différence de température au niveau du cou, ce qui explique que la déformation plastique soit plus importante aux jonctions entre particules. A l'inverse, la diffusion, responsable de la croissance des cous, est améliorée si l'on diminue la taille des particules. La phase de déformation globale des particules ne semble pas sensible à leur taille.



**Figure I-28 : Évolution de la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température, pour des poudres de cuivre. Présentation des quatre étapes de densification. Travaux de Diouf et coll. [113]**

### **I.6.5.3. La température mesurée par rapport à la température effective de l'échantillon**

#### **I.6.5.3.1. Distinction entre matériau électriquement conducteur et matériau isolant**

En effet, il est important de bien distinguer le comportement des matériaux conducteurs électriques par rapport à celui des matériaux isolants. Dans le cas d'un échantillon conducteur (plus conducteur que l'outillage) la majorité du courant passe par l'échantillon et une partie seulement par la matrice ; l'échantillon est alors chauffé par son propre effet Joule. La température au sein de l'échantillon peut alors être plus élevée que celle de la matrice et, ainsi créer un gradient thermique entre le coeur et la périphérie de l'échantillon [114]. Pour un isolant, au contraire, le courant passe majoritairement par l'outillage qui va chauffer l'échantillon par transfert thermique. La matrice est donc à une température qui peut alors être plus élevée que celle de l'échantillon. La température en périphérie de l'échantillon est alors plus élevée qu'en son centre [115].

#### **I.6.5.3.2. Homogénéité de la température dans un échantillon**

Il s'agit d'une problématique récurrente pour l'élaboration d'une pièce céramique ou métallique de volume important. La technologie SPS n'échappe pas à cette problématique liée à l'existence de gradients thermiques qui se manifestent d'autant plus que les pièces sont de grandes dimensions par rapport à celles du dispositif. Ces gradients de température sont principalement liés à la différence de température qui existe entre la matrice et l'échantillon au cours d'un cycle [116] mais aussi aux pertes de chaleur par rayonnements [117]. Il est donc nécessaire de réduire ces pertes en apportant une meilleure isolation au système pistons matrice échantillon. Dans un premier temps l'utilisation d'une feutrine graphite chemisant la matrice peut permettre de limiter les pertes par rayonnement.

Dans un second temps, il est possible de réduire la différence de température entre le centre et la périphérie de l'échantillon en augmentant l'épaisseur de la matrice [118] voire en ajoutant un chauffage additionnel autour de la matrice.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la distribution du courant est hétérogène lorsque la poudre est conductrice. Cela va conduire à une élévation de température par effet joule dans les zones où la densité de courant est plus importante : les cous. Beaucoup d'études négligent cet effet, prétextant que cette hétérojonction locale de température n'est présente que pendant les premières minutes de la densification et que la suite de la densification se fait à température homogène. Néanmoins, plusieurs articles montrent que ces hétérogénéités de température peuvent donner lieu à des évolutions de microstructures au niveau des cous. Parmi elles, Song et coll [119], font état d'une microstructure beaucoup plus fine au niveau des jonctions entre particules lors de la densification de particules de cuivre. Ils attribuent cette hétérogénéité à une surchauffe locale au niveau du cou qui peut conduire à une fusion de l'alliage et à sa re-solidification quasi immédiate. Une démonstration plus évidente encore est faite avec des verres métalliques [120]. Des précipités nanostructurés (dévitrification) sont formés au niveau des cous, précipités dont la température de formation est supérieure à la température de consigne du SPS. Une fois que la section des cous est suffisamment importante pour limiter la densité de courant, cette précipitation s'arrête car la température est homogène dans tout l'agglomérat. Ces zones de contact entre particules, où sont localisées hautes densités de courant, de pression et haute température, sont susceptibles de présenter une croissance de grains plus rapide et des structures orientées [121].

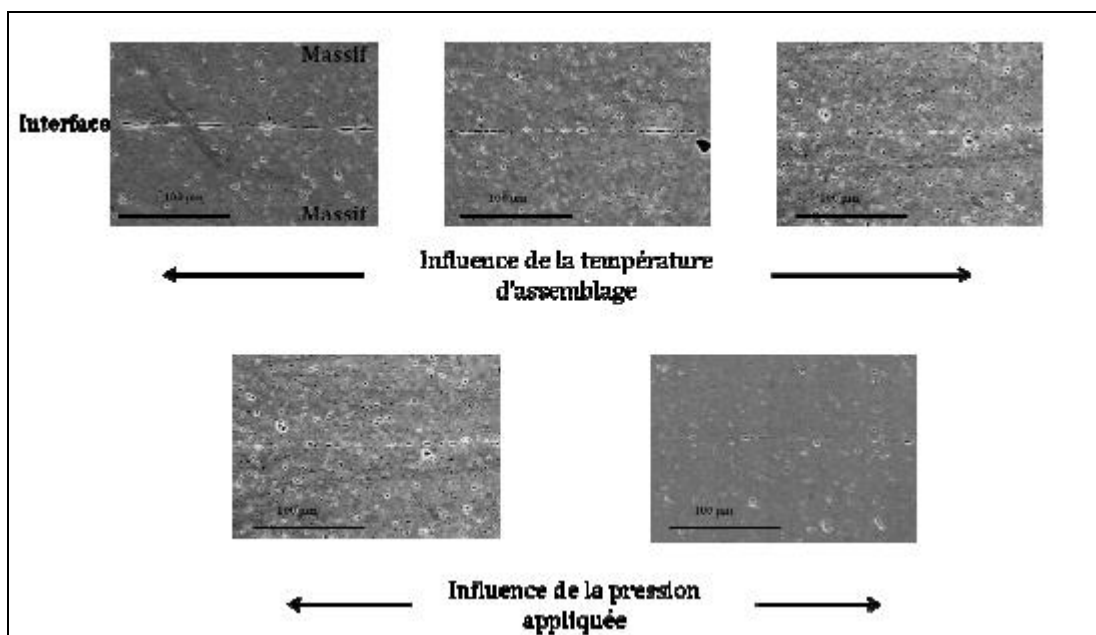
## **I.6.6 L'assemblage par Spark Plasma Sintering**

### **I.6.6.1 Généralités**

La technologie SPS permet de réaliser des assemblages sans apport de matière et sans fusion globale (une fusion localisée n'est cependant pas à exclure). Ces assemblages peuvent être de différentes sortes, puisque **l'état physique** des matériaux à assembler peut-être identique (poudre ou massif) ou différent (poudre sur massif ou inversement). Les machines SPS ont permis de réaliser des assemblages assez "spectaculaires" comme la jonction de matériaux difficilement soudables ou de natures très différentes (par exemple: métal/céramique, céramique/composite, polymère/métal ou polymère/céramique). Quelques spécificités existent pour ce procédé comparativement aux différents procédés présentés. Le chauffage de l'ensemble à assembler va se faire, dans le cas de matériaux conducteurs, majoritairement, par le passage d'un courant à travers les matériaux à assembler. Inversement, s'il s'agit d'un ou de deux matériaux isolant(s), l'échauffement se fera, totalement ou partiellement, par effet joule dans la matrice puisque le courant passera, tout ou partie,

par l'outillage. L'utilisation d'un courant pulsé peut conduire localement à un passage en phase liquide. Les paramètres inhérents à l'équipement et ceux pouvant influencer l'assemblage par SPS sont, comme dans le cas du frittage, la température, la pression, le temps de maintien, la rampe de montée en température et le type de courant utilisé (pulsé, non pulsé). En outre, la qualité des surfaces à assembler aura également une importance puisqu'elle va directement influencer la qualité de l'interface voire sa possibilité de formation.

Kondo et al. [122]. Ont réalisé avec succès un assemblage dit de deux plots de nitrure de silicium entre lesquels est intercalé une poudre de même nature. La jonction a été effectuée à 1600°C pendant 30 minutes sous une contrainte uniaxiale de 130 MPa. L'échantillon a subi ensuite un traitement thermique à 1800 °C pendant 8h. Les propriétés mécaniques de l'intercalaire et des plots post-traitement, sont équivalentes, de l'ordre de 950 MPa pour résistance maximale à la traction. Depuis plusieurs années, les équipes de recherche s'intéressent à cette opportunité offerte par le procédé SPS pour associer différents types de matériaux qui peuvent se présenter sous forme de poudre ou sous forme de massif aussi bien dans le domaine des céramiques que dans celui des matériaux métalliques. Citons par exemple l'assemblage de deux plaques de carbure de silicium. Cette étude a clairement montré qu'il est possible de réduire voire d'éliminer l'interface entre ces deux céramiques, en jouant sur les paramètres SPS (vitesse de montée en température et pression uniaxiale) comme le montre la Figure I-29.



**Figure I-29 : Images MEB de la zone d'assemblage entre deux plaques de SiC assemblées par SPS en jouant sur la température et la pression uniaxiale**

### I-6.6.2 Assemblages de matériaux différents

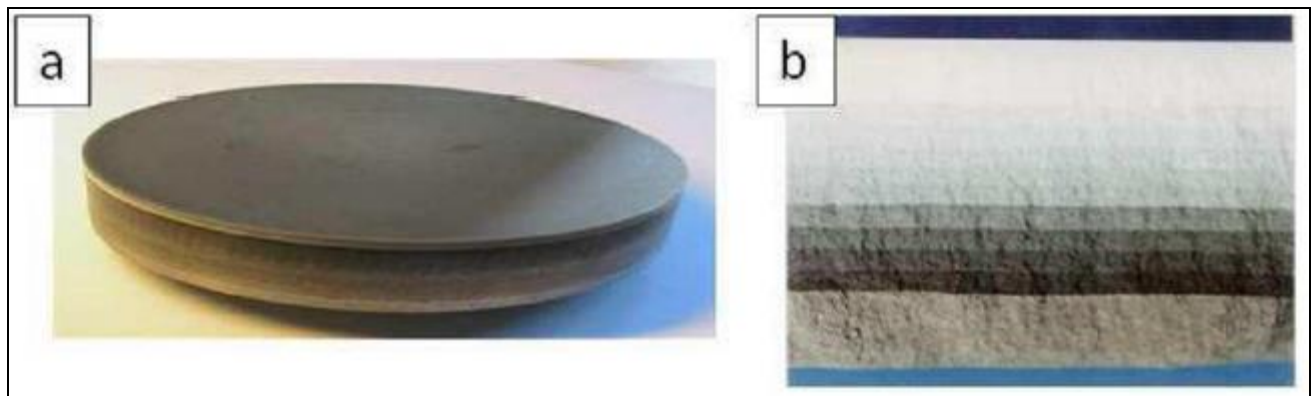
A titre d'illustration, nous présentons un assemblage de trois métaux, aluminium/laiton/cuivre fig I.30



**Figure I-30 : Assemblage aluminium/laiton/cuivre réalisé par SPS**

Nous présentons deux exemples, pour lesquels, dans les deux cas, il a fallu introduire une zone de raccordement permettant d'accommoder les différentiels de coefficients de dilatation :

A titre d'illustration, nous présentons un assemblage zircone sur acier 316L. il a été réalisé, par frittage en une seule opération, avec un empilement de 11 couches intermédiaires allant d'une zircone pure à un acier inoxydable.



**Figure I-31 : Disque (Ø100, h10) constitué d'un assemblage  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ )/acier316L (a) vue de coupe (b),**

Cédric Morin, dans son travail, a pu produire, par SPS des assemblages encourageants d'alumine et d'aluminium, c'est-à-dire d'un matériau dur et relativement réfractaire et d'un matériau ductile présentant une température de fusion plus basse (600°C) Figure I-32.



**Figure I-32 : Plot (Ø19, h19) constitué d'un assemblage Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La technique SPS a largement démontré son aptitude à réaliser des frittages présentant des durées et des températures inférieures aux voies conventionnelles, laissant entrevoir la possibilité d'assembler des matériaux en limitant les réactions aux interfaces. De nombreux cas de composites assemblés par SPS sont présents dans la littérature comme par exemple des carbures avec des borures.

(B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> (, HfB<sub>2</sub>/SiC et HfB<sub>2</sub>/HfC/SiC, TaB<sub>2</sub>/SiC, ZrB<sub>2</sub>- ZrC-SiC, des oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>+Ni. L'ensemble de ces études montre que pour être réalisable, l'assemblage doit associer des matériaux thermodynamiquement stables et, ou, être effectué à une température inférieure à la température de réaction à l'interface (joints de grains) entre les deux matériaux. Les faibles temps et l'abaissement des températures de mise en forme par SPS permettent d'éviter une trop forte croissance des grains, voire de conserver les microstructures initiales contrairement aux techniques de frittage conventionnelles [123]. Ces conditions engendrent des interfaces entre les grains assemblés sans impuretés ni phases supplémentaires aux joints de grains comme observé dans le cas de ZrO<sub>2</sub> (stabilisé assemblé avec MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinelles) à 1300°C sous une pression de 70 MPa pendant 5 minutes.

## **I.6.7 Les domaines d'application**

### **I.6.7.1 Les matériaux frittés par SPS**

Cette technique a largement fait ses preuves ces dernières années et a donné lieu à une multitude de publications scientifiques, presque toujours avec des résultats très prometteurs [124]. Cependant, la plupart des applications du frittage SPS sont encore au stade du développement, même s'il existe déjà des possibilités d'utilisation industrielle de la technique (Kirchner, 2008) [125]. Comme le présente la Figure I-33, de nombreux matériaux ont été frittés via cette technologie comme les métaux et alliages, les céramiques, les composites voire les polymères [126].

Le frittage SPS est une technique très prometteuse grâce à laquelle il est possible de fritter pratiquement toutes les poudres céramiques ou métalliques, en des temps très courts ; cela permet de

fabriquer des matériaux plus performants, voire totalement innovants. La rapidité du procédé aboutit à des microstructures non conventionnelles avec la possibilité d'obtenir des phases métastables (Duan, 2004). Par ailleurs, il est, entre autres, possible de réduire voire d'éliminer les adjuvants ou aides de frittage. En effet, une poudre de carbure de tungstène, par exemple, n'est pas consolidable classiquement sans ajout de liant métallique comme le cobalt ; par frittage dans une machine SPS, la densification du carbure de tungstène est parfaitement possible sans aucun adjuvant [127,128]. Indiquons enfin que cette technologie SPS permet également d'obtenir des pièces "Near Net Shape" d'où une économie en termes de matière et d'usage.

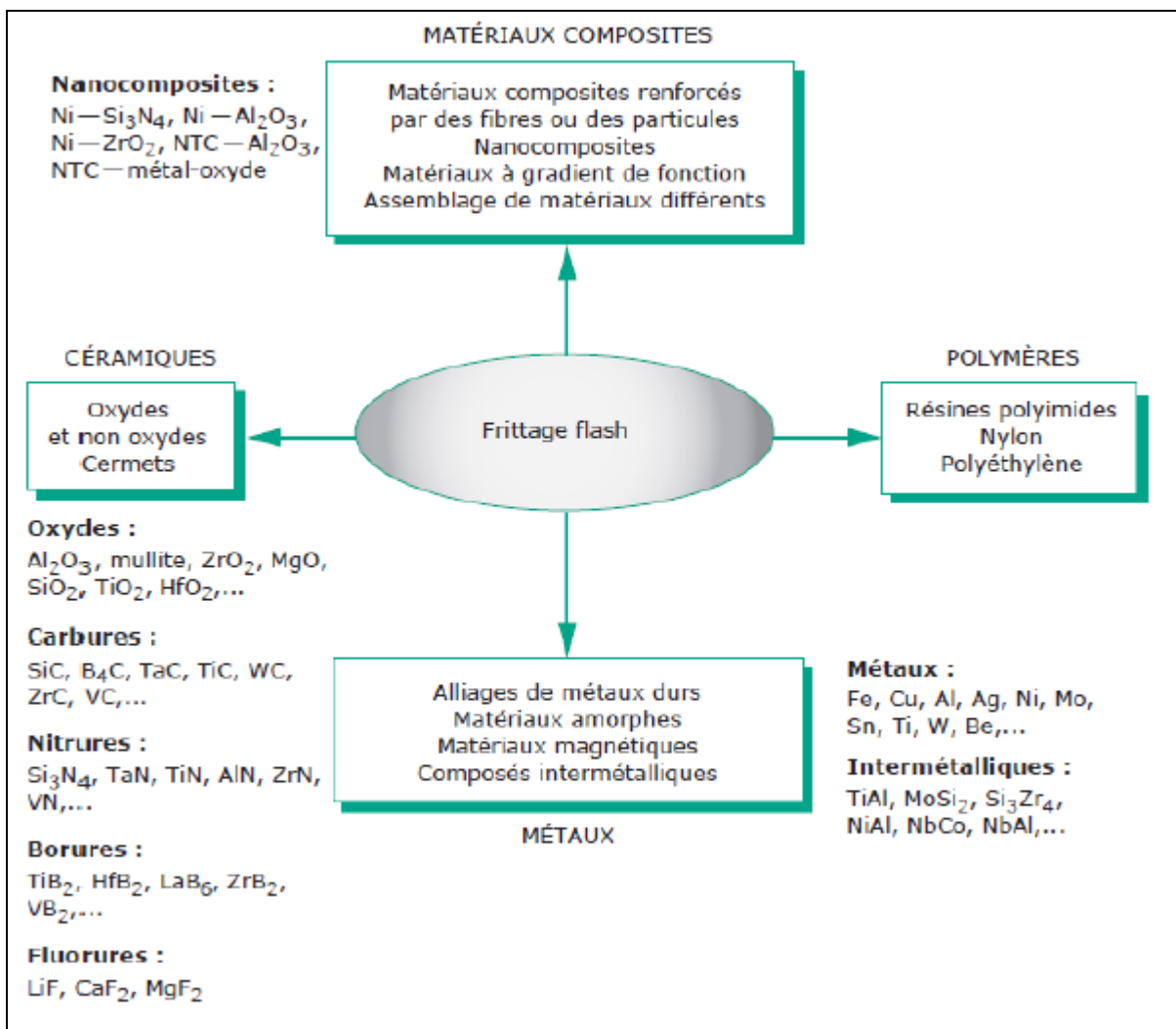


Figure I-33 : Différents matériaux pouvant être densifié par frittage flash.

### I.6.7.2. Les matériaux nanostructurés

La technologie SPS a été appliquée avec succès pour produire des composés intermétalliques nanostructuré fer-aluminium à partir d'un mélange de poudres mécaniquement activées (Bernard, 2001). Les agrégats micrométriques, fabriqués à partir de nanocristaux de Fe + Al (Fe-53% at. Al et Fe-60% at. Al) obtenus après une courte période (4 h) de broyage à haute énergie (Paris, 2003), ont subi un cycle SPS. Le passage d'un courant de forte intensité permet d'initier la réaction exothermique  $Fe + Al \rightarrow FeAl$ . En optimisant les paramètres SPS, il a été possible de produire des échantillons nanostructurés (50-100 nm) de composé intermétalliques (FeAl) avec des densités relatives proches de 99% [153]. G. Cabouro [130] a obtenu un résultat équivalent à partir d'un mélange de poudres de Mo et Si. Une condition de frittage "flash" réactif initié par un courant électrique, permettant d'élaborer un composé  $MoSi_2$  dense et présentant une microstructure nano-organisée (c'est-à-dire, dont la taille des domaines cohérents de diffraction est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) a pu être déterminé (1300°C, 400°C /min, 100MPa, sans temps de maintien).

### I-6.7.3 Les céramiques transparentes

"Une céramique est dite transparente quand on peut voir clairement un objet placé à une grande distance au travers de celle-ci alors qu'elle est translucide si elle laisse passer une lumière diffuse sans distinguer les objets à travers" [131]. Les caractéristiques requises sont :

- une porosité aussi faible que possible mais inférieure à 0,05%,
- une taille de pore aussi petite que possible mais inférieure à 100nm.

Chaim [132] a montré que le SPS d'une poudre de YAG pouvait conduire à des céramiques transparentes et denses après seulement trois minutes de traitement à 1400°C sous une charge maintenue constante de 100MPa. En effet, ce procédé peut favoriser la cinétique de densification et limiter le grossissement de grains. En 2009, Morita [133] a montré qu'il était possible de réaliser des échantillons de spinelle transparents. Bonnefont [134] a réalisé par SPS un disque de spinelle de diamètre 20mm et d'épaisseur 2,3mm ayant une valeur de transmission en ligne (RIT, real in-line transmission) de 80% Figure I-34.



**Figure I-34 : Disque de spinelle transparent [134]**

### **I-7 Conclusion**

Quels que soient les problèmes non encore maîtrisés et quelle que soit la méconnaissance encore grande des phénomènes impliqués dans le frittage SPS, il est aujourd'hui indéniable que l'utilisation du frittage SPS autorise des performances exceptionnelles comme une forte limitation de la croissance des grains, la réalisation de pièces à gradients de toutes sortes et enfin, la possibilité de réaliser des assemblages sans apport de matière. Le nombre de paramètres à fixer avant et éventuellement pendant un cycle SPS est important. La bonne maîtrise d'un cycle SPS demande une bonne connaissance de l'impact d'un grand nombre de paramètres pour lesquels les effets peuvent être cumulés.

## II Élaboration et caractérisation des poudres broyées

### II.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 broyage mécanique à haute énergie.

#### II.1.2 Élaboration par mécanosynthèse :

##### II.1.2.1. 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.1.2.2. 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 99.9%. 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.1.2.3 Le broyeur utilisé

Pour l'élaboration, nous avons utilisé un broyeur planétaire de type RETCH PM400 (modèle Pulvérisette 7) Figure II-1, équipé d'un plateau tournant muni de quatre jarres contenant des billes et de la poudre.



**Figure II-1 : 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  $\omega$  des jarres est corrélée à celle du plateau par la relation  $\omega = -1,25 \Omega$  (Figure II-2). 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 Boumediene (USTHB)



**FigureII-2: Présentation schématique du mouvement du plateau et les jarres.**



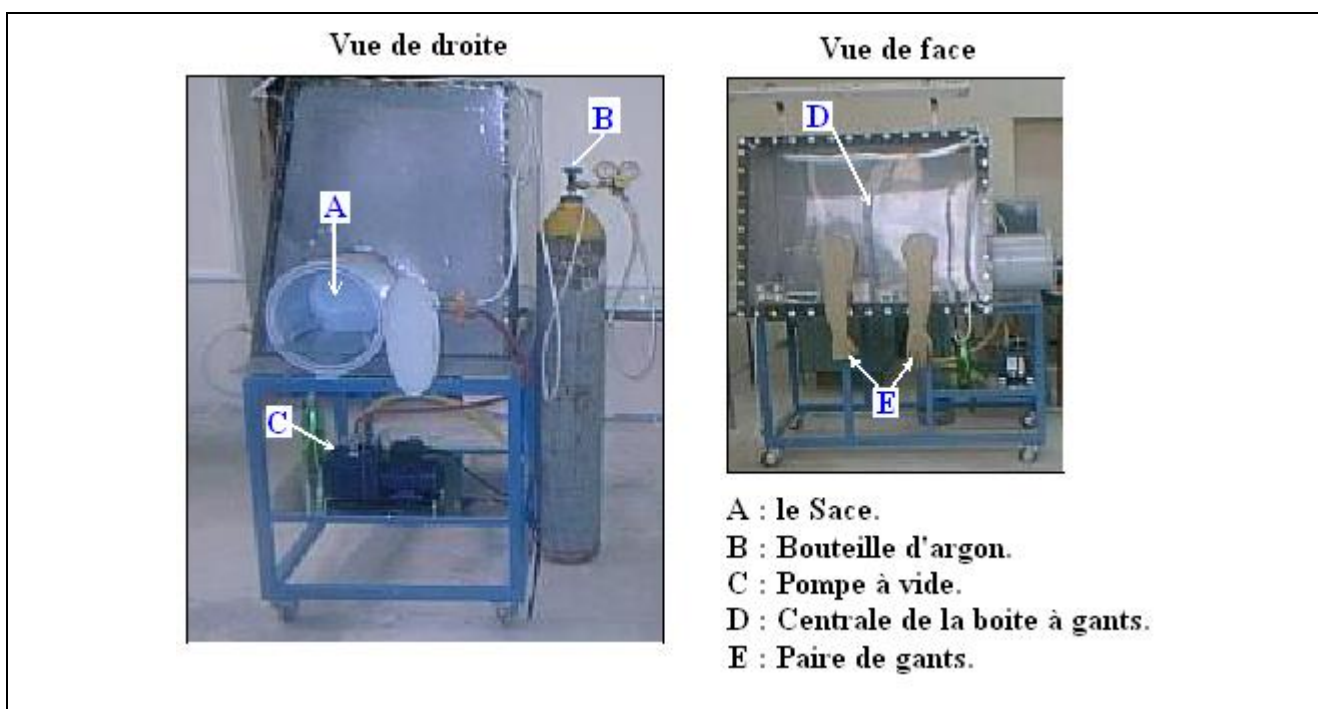
**Figure II-3: Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage**

### II.1.2.4 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-3) :

### II.1.2.5 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-4: 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-4

### II.1.2.6 Paramètres du broyage

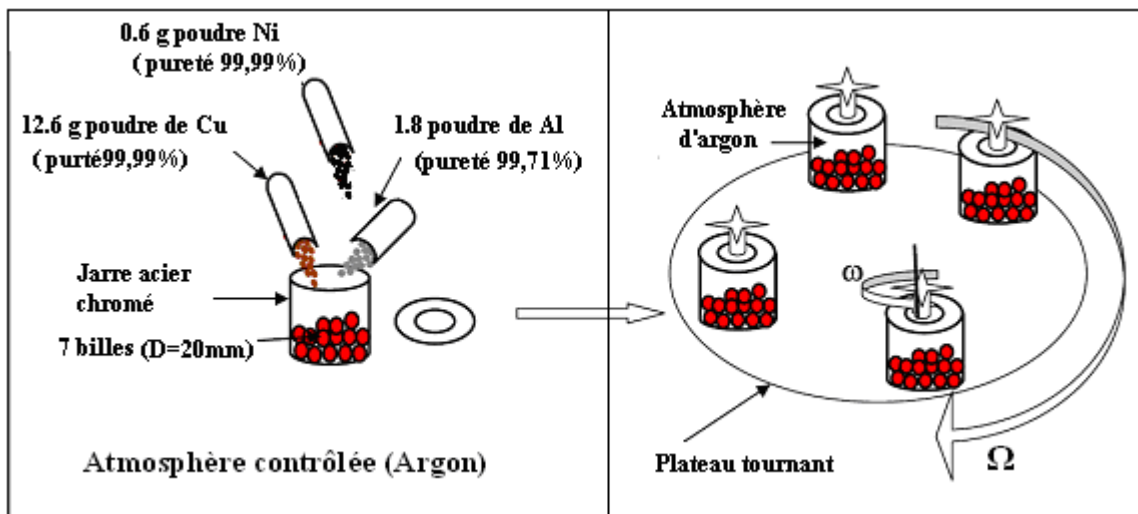
Pour de meilleurs résultats, nous avons fixé certains paramètres qui concernent le broyeur planétaire ainsi que les poudres utilisées, et ce, selon les travaux déjà effectués et publiés dans la littérature. Les paramètres de travail sont récapitulés dans le tableau II-1: (le choix de certains paramètres de broyage est approuvé par les travaux effectués ultérieurement [135,136].

**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.1.2.7. 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-5, 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-6.



**Figure II-5: Schéma récapitulatif sur les différentes étapes du broyage**

### II.1.2.8. 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-7, 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-8, la pompe à vide été en marche ce qui prenait environ 2 à 3 min de façon a mètre un dégazage optimal 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-6: Presse hydraulique  
(CARLZEISS-JENA)**



**Figure II-7: Matrice pour le pastillage**

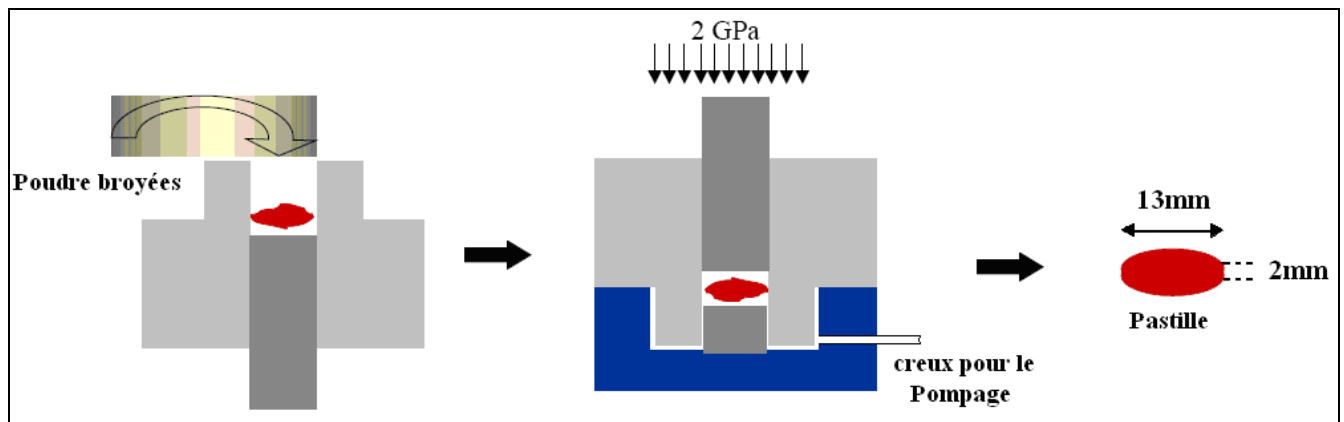


Figure II-8 : Mise en forme des poudres broyées par compactage.

## II.2.1 Frittage et consolidation par Spark Plasma Sintering

### II.2.1.1 Description de l'équipement HPD 10-SD

Généralement un équipement SPS est constitué :

- d'un système électrique capable de délivrer une tension électrique avec la possibilité d'appliquer des intensités très élevées,
- d'un système hydraulique permettant de délivrer des contraintes uniaxiales élevés,
- de systèmes capables de fournir diverses atmosphères de travail,
- et d'un système de refroidissement permettant d'évacuer les calories.

Les valeurs numériques fournies ci-après sont relatives à la machine HPD 10-SD. Figure II.9.

### II.2.1.2 Le système hydraulique contrôlant la contrainte.

La charge uniaxiale maximale peut-être programmée entre une valeur minimale de 20kN et une valeur maximale de 100kN. Il est à noter que la force minimale de 5kN est indispensable pour assurer un bon contact électrique entre les différents éléments et faciliter ainsi le passage du courant. La charge appliquée doit évidemment tenir compte de la tenue mécanique des moules et, d'une manière plus générale, de la totalité de l'outillage.

### II.2.1.3 L'atmosphère de travail.

Les expériences sont généralement réalisées sous vide (pompages primaire et secondaire) mais il est cependant possible de travailler sous diverses atmosphères contrôlées (argon, azote, hydrogène). Il est possible de travailler avec un flux gazeux (dynamique) ou en atmosphère statique (confinée) d'un des trois gaz.

### II.2.1.4 Le système de refroidissement.

L'ensemble des éléments de la machine (chambre, piston de compression, transformateur...) est refroidi par une circulation d'eau, avec une eau qui est maintenue entre 25 et 30°C. La qualité de

l'eau de refroidissement est primordiale pour le bon fonctionnement de l'équipement. Il est nécessaire de limiter l'embouage et l'entartrage de l'équipement pour limiter l'encrassement interne du circuit d'eau, ayant pour effet de réduire les performances hydrauliques et, par conséquent, thermiques.

### II.2.2.5 Les limites des dimensions d'échantillons dues à l'appareillage.

Les échantillons traités peuvent avoir un diamètre compris entre 20 et 160 mm (Figure II.9 B). La dimension du système matrice et échantillon peut être en limite des possibilités de la machine. Dans le cas de petits échantillons (diamètre inférieur à 20mm), la force minimale de 5kN imposé par la machine ne permet pas de réaliser ce type de pièce dans un outillage en graphite. En effet, la pression correspondant à la force minimale appliquée dépasse alors la contrainte à la rupture de l'outillage en graphite. Afin de contourner, au moins partiellement, cette difficulté on peut utiliser des matériaux présentant une contrainte à la rupture plus élevée tout en présentant une conductivité électrique suffisante, comme par exemple le cermet WC/Co. Pour des échantillons de grand diamètre (supérieur ou égal à 100mm), nous pouvons être confrontés aux limites de l'équipement car la masse thermique (échantillon + outillage) est alors trop importante pour être chauffée. Deux cas peuvent se présenter :

- La puissance demandée est trop importante pour la machine ; cela peut limiter la rampe de montée en température voire ne pas permettre d'atteindre la température souhaitée.
- La puissance demandée fournie par la machine induit une surchauffe au niveau des pistons de compression et/ou des transformateurs d'où un arrêt prématuré du cycle de frittage.



A

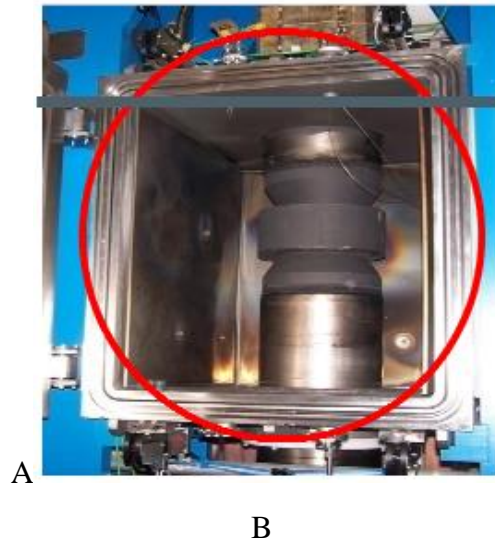


Figure II.9 : -A- Photo descriptive de la machine HPD 10-SD, -B- Photo descriptive de la chambre de la machine HPD 10-SD

Les caractéristiques techniques de la machine SPS HPD 10-SD sont présentées dans le Tableau II.2.

Température max	2400 °C
Pression du piston	Entre 5 et 100 kN
Cours du piston	Jusqu'à 100 mm
Vitesse du piston	De 0 à 2 mm/s
Diamètre des pièces	Jusqu'à 50 mm
Dimensions du moule	Ø 240mm X 200mm
Température de travail	2200 °C
Alimentation	3x400 V, 50 Hz, 45 KVA
Vitesse de chauffage	de 5 à 1000 K/min
Vide final dans le four à froid	5 x10 mbar
Pression de travail (relatif)	+20, +60 mbar
Courant direct (DC) max	5500 A
Puissance continue max	37 kw
Durée d'un pulse	Ente 1 et 255ms
Nombre de pulse	0 à 255

## II.3 Techniques de caractérisations

### II.3.1 Microscope électronique à balayage

#### II.3.1.1 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.3.1.2 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-10. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" Figure II-11. 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).

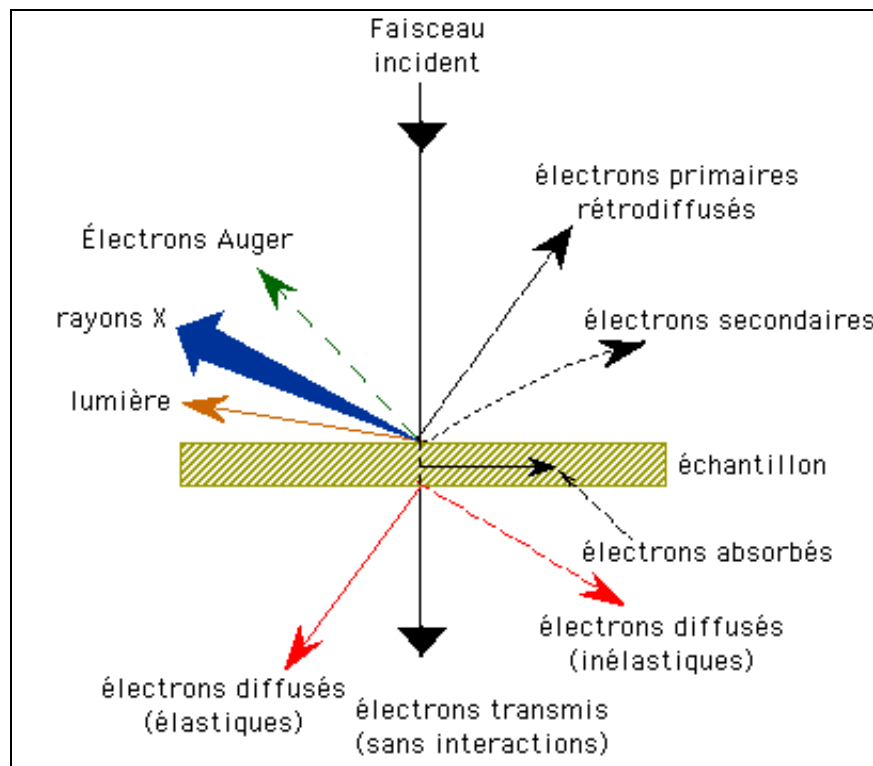


Figure II-10. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

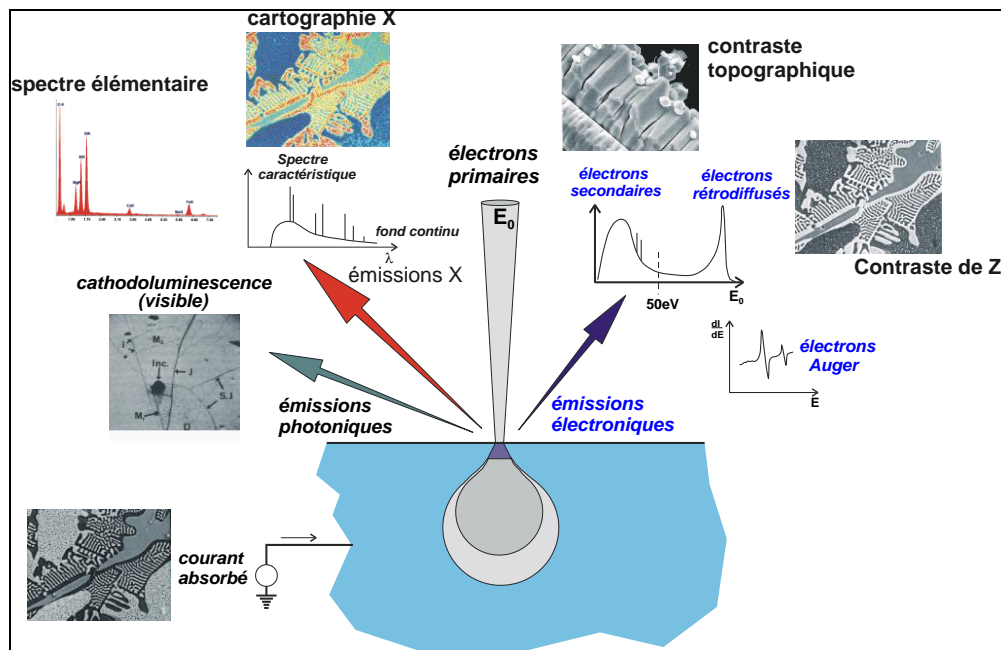
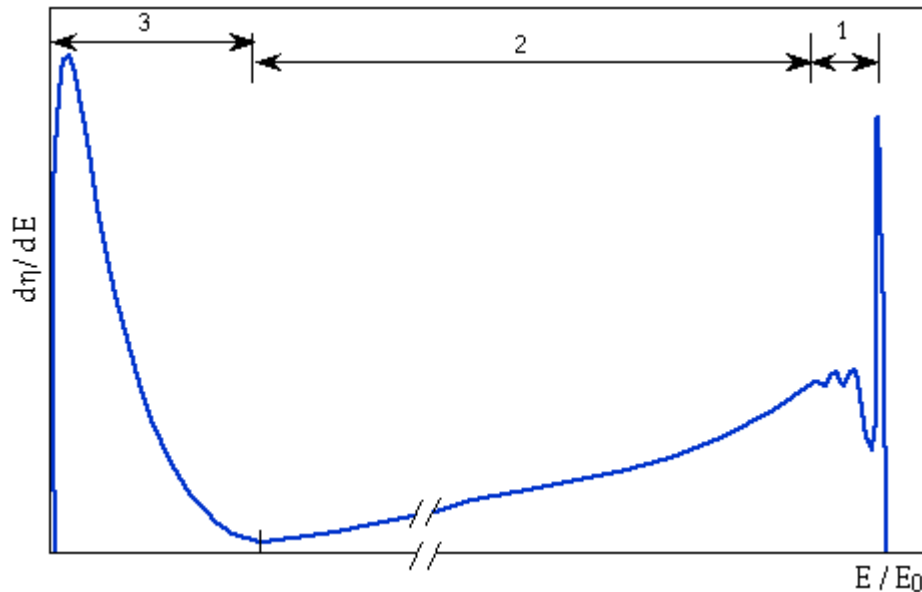


Figure II-11: Répartition des particules émises sous l'impact du faisceau. (Poire de diffusion).

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

- 1 pic de faible énergie (<50eV) : c'est le pic des électrons secondaires
- 1 pic de forte énergie (>50 eV) : c'est le pic des rétro-diffusés.



**FigureII-12 : Distribution des énergies émis par l'échantillon**

### - 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.

### - 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.

#### - 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.3.1.3- FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A BALAYAGE

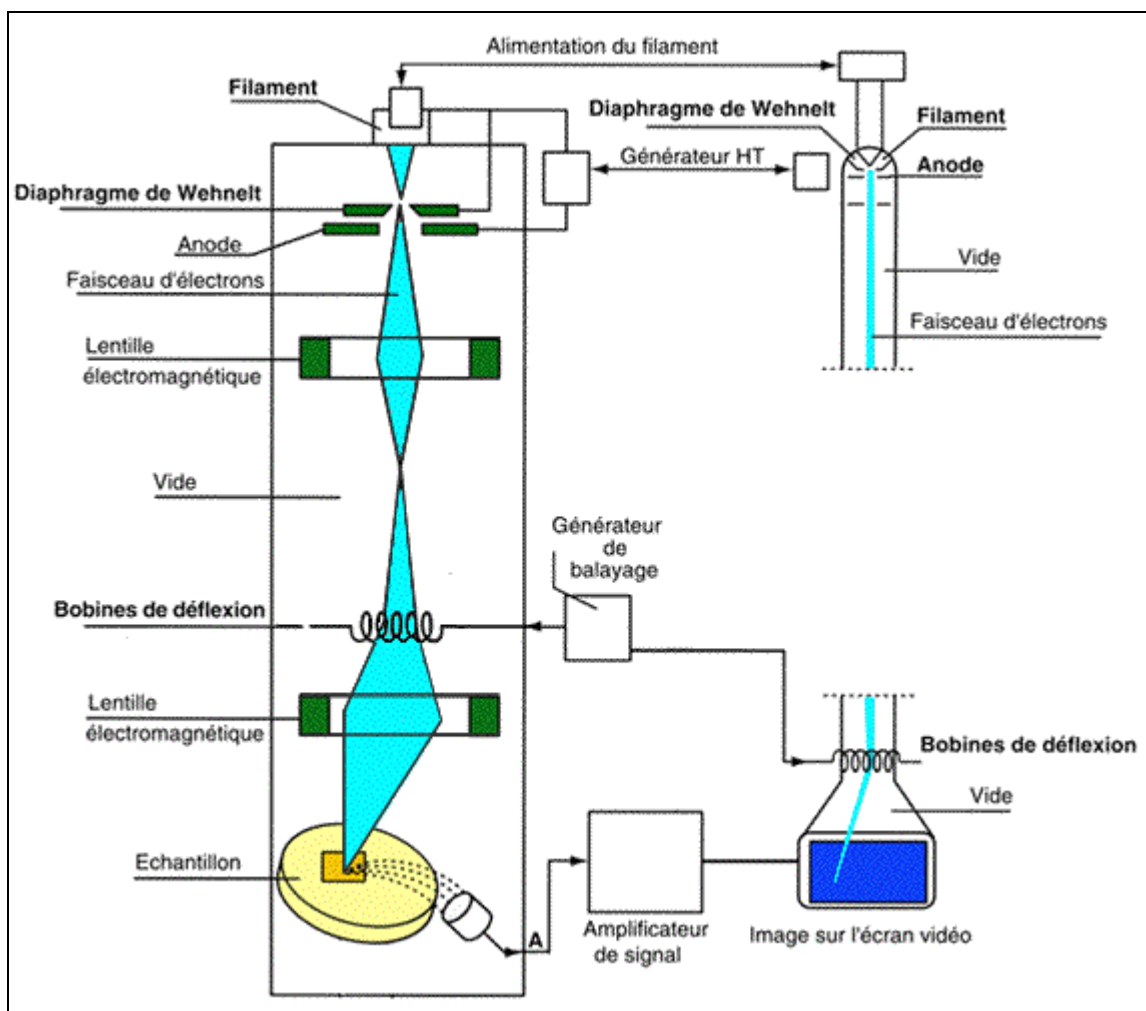


Figure II-13 : Schéma représentatif des organes essentiels d'un Microscope électronique à balayage

### 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.

### 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 - 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<sup>6</sup>.

### 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.

**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).

**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.3.1.4 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

$$L/\lambda \quad (\text{II.1})$$

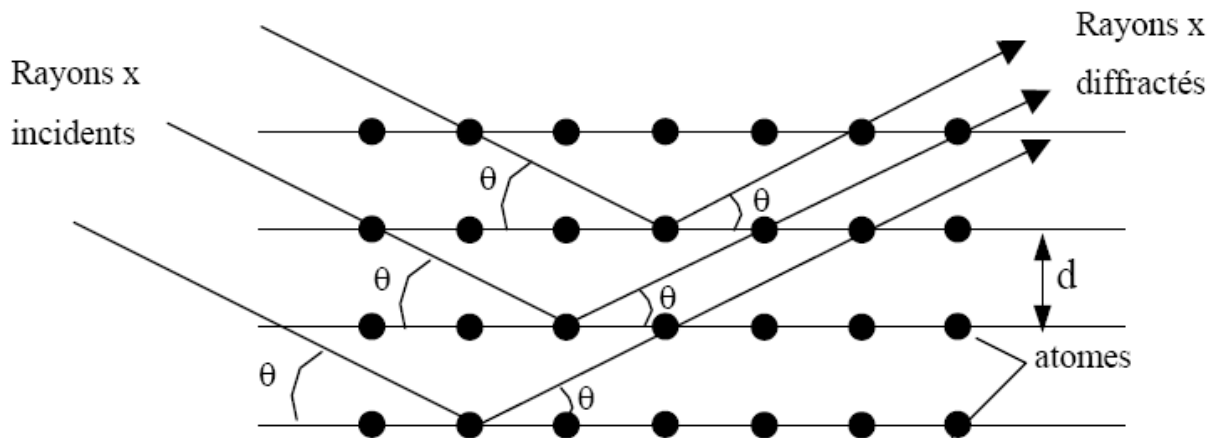
Le grandissement évolue de manière continue de (x 50) à (x 100.000).

### II.3.2 Diffraction des rayons X

#### A l'ambiante

##### II.3.2.1. 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-14, de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau [137].



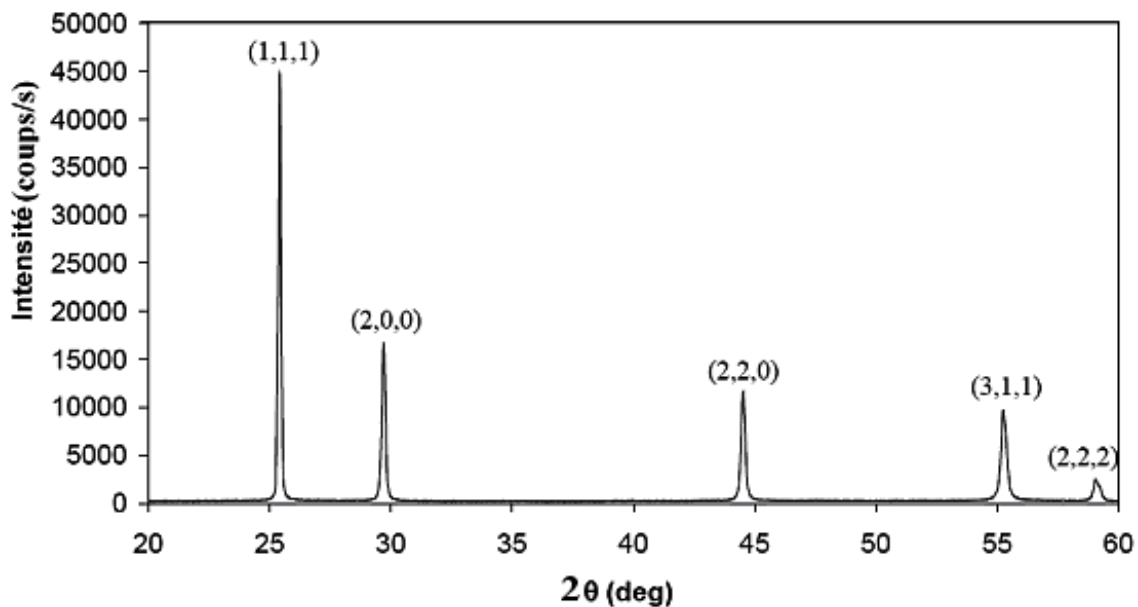
**Figure II-14 : Famille de plans réticulaires de distance  $d$ , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X [138].**

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  $\theta$ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractants. Cet angle  $\theta$  vérifie la relation de Bragg :

$$2.d_{h,k,l}.\text{Sin}(\theta)=n \lambda \quad (\text{II-2})$$

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

A titre d'exemple, la Figure II-15 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-15 : 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 [140].

### II.3.2.2. 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 diffractant. 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 que 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.3.2.3. Dispositif expérimental

A DRX a été réalisées au laboratoire de diffraction des rayons X à l'université de Laghouat sur un diffractomètre de marque Philips X'pert en montage  $\theta$ - $2\theta$  Figure II-15 ; 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  $\theta$  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  $\theta$  avec le plan de l'échantillon (angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc de  $2\theta$ ).

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.

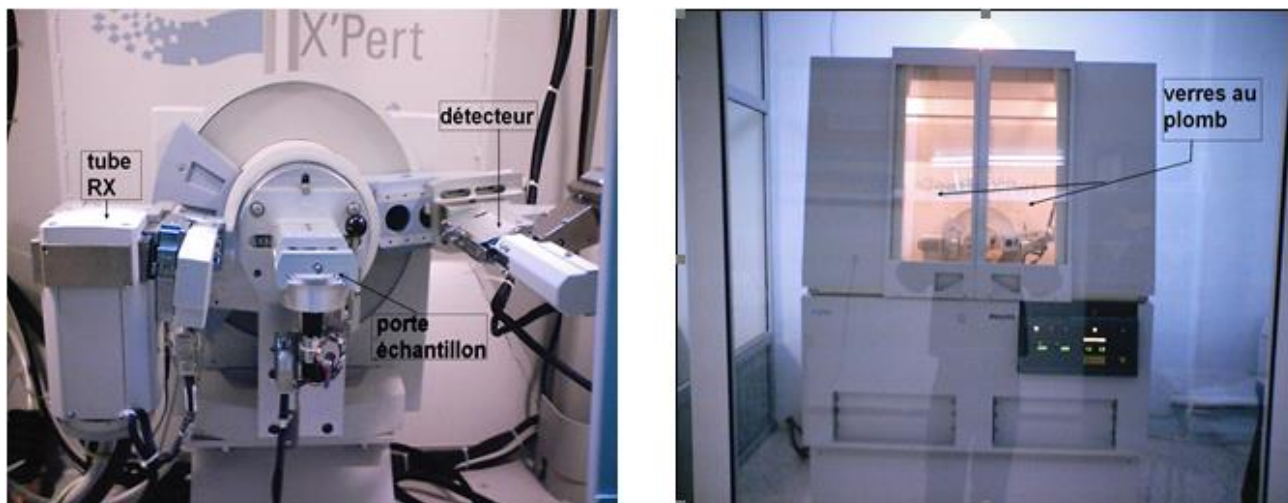


Figure II-16 : Photographies du diffractomètre Philips x'pert et de son goniomètre.

#### II.3.2.4. 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 induite 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.

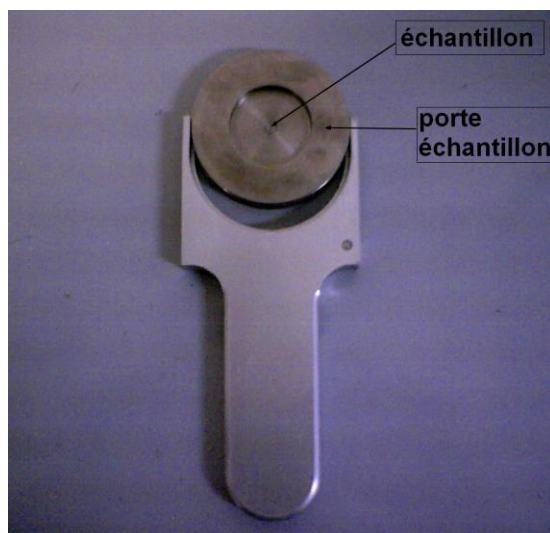


Figure II-17 : porte échantillon

### II.3.2.5 Traitement des diffractogrammes

#### II.3.2.5.1 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 diffractant ainsi que les microdéformations en utilisant la méthode de Williamson et Hall [141].

#### II.3.2.5.2 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 [142], 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 :

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \\ \varepsilon &= \frac{\Delta(2\theta)}{4 \cdot \tan(\theta)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \Leftrightarrow \beta^* = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{d^*}{2} \quad (\text{II-3})$$

$\beta$  : représente la largeur intégrale dans le réseau réel, exprimée en radian

$\beta^*$  : représente la largeur intégrale dans le réseau réciproque, exprimée  $\text{nm}^{-1}$

$\varepsilon$  : Pente

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et al (1958) [163].

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{II-4})$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$ . 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-18

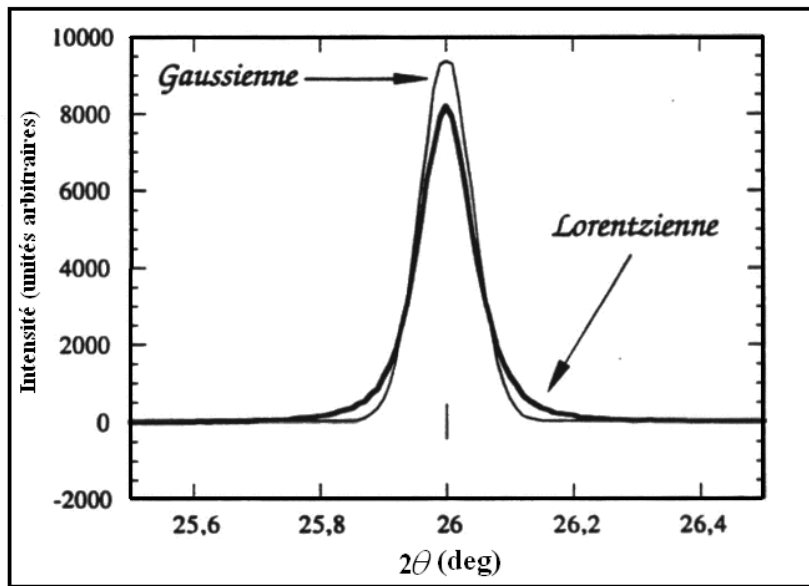


Figure II-18 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien d'après [143]

La fonction gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2} \quad (\text{II-5})$$

La fonction lorentzien est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right)} \quad (\text{II-6})$$

La fonction Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| \right) + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right\} \quad (\text{II-7})$$

Où erf est la fonction d'erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{II-8})$$

$\beta_L$  et  $\beta_G$  sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [144], qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne, soit :

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

$\eta$  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.3.3 Analyse thermique différentielle (ATD)**

### **II.3.3.1 Introduction**

L'analyse thermique différentielle a connu ses premières applications au verre en 1916 pour l'étude du refroidissement d'un verre à glace [145] et elle fut utilisée plus largement quelques années plus tard dans les travaux de Tool et ses collaborateurs [146] 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.3.3.2 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.3.3.3 Appareillage

Les appareils utilisés pour l'A. T. D. peuvent se répartir en plusieurs catégories [147] :

- 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.3.3.4 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'échantillon 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  $\Delta T$  entre échantillon et référence Figure II-18. Toute transformation exo ou endothermique de l'échantillon se manifeste par un pic sur la courbe représentant  $\Delta T$  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  $\Delta T$  (en  $\mu\text{V}/\text{mg}$  ou en  $\mu\text{V}$ ) en fonction du temps ou de la température.

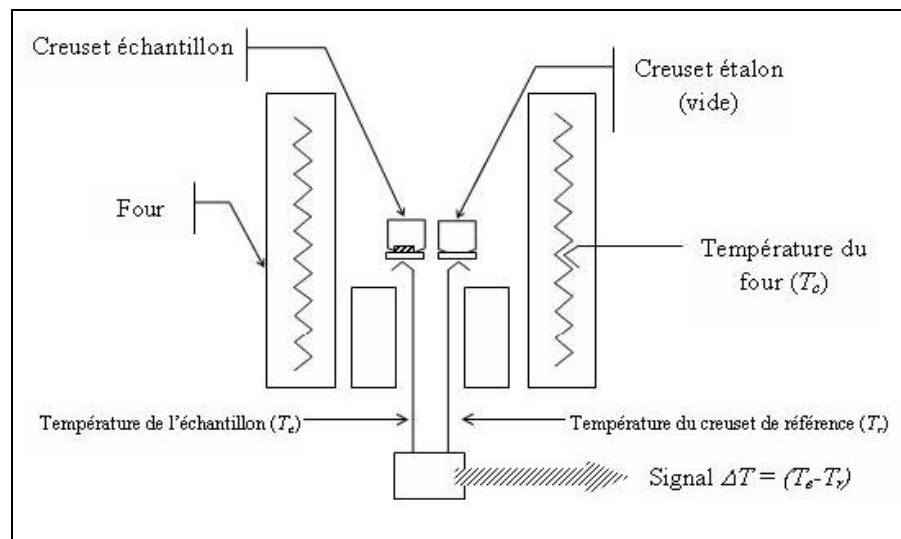


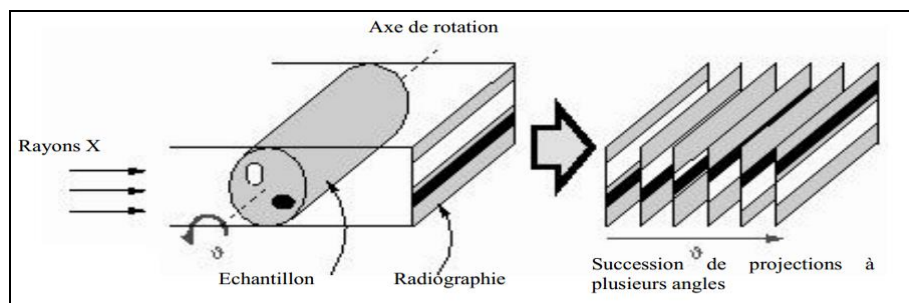
Figure II-19 : Schéma du principe de mesure ATD

## II-4 La Tomographie RX

La tomographie regroupe l'ensemble des méthodes non-destructives permettant d'étudier la composition et la structure interne d'un objet opaque. Son nom vient du grec tomos (section) et graphein (écrire). Elle permet de cartographier en trois dimensions un ou plusieurs paramètres physiques, grâce à des coupes calculées à partir de mesures d'ondes ou de rayonnements émis, transmis ou réfléchis par l'objet étudié. Plusieurs méthodes sont disponibles comme la tomographie ultra-sonore, magnétique, électrique, neutron, rayons X ou gamma. La méthode utilisée dans le cadre de ce travail de thèse et largement utilisée dans le domaine médical et industriel est la tomographie rayons X (RX) ou tomodensitométrie RX.

### II.4.1 Définition et historique

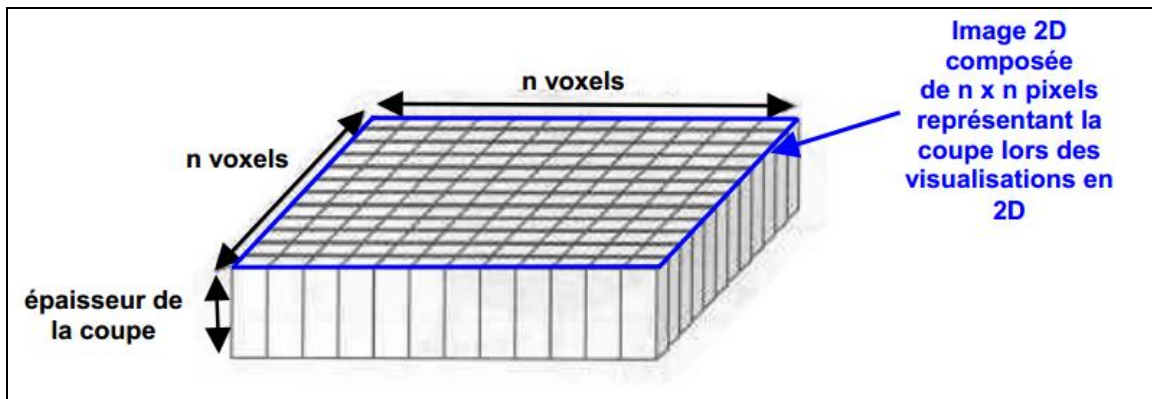
La tomographie RX est une méthode non-destructive permettant de reconstituer la composition et la structure interne d'un objet en trois dimensions à partir de plusieurs images radiographiques X appelées coupes figure II-20 car elles représentent ce qui serait observé si on coupait l'objet suivant ce plan. Ces coupes sont reconstruites par calcul à partir de la mesure de l'atténuation des rayons X traversant l'objet étudié. La mesure d'atténuation des rayons X est principalement proportionnelle à la densité de l'électron local. Si la composition chimique de l'objet est uniforme, la mesure est proportionnelle à la densité massique locale de l'objet [148]. Ainsi, la tomographie RX est une mesure non-destructive de champs de densité massique en trois dimensions, d'où le deuxième nom donné à la méthode de tomodensitométrie RX. Notons que les données sont des images numériques et permettent d'accéder aux nombreuses techniques d'analyse d'image.



**Figure II-20 : Schéma de principe de la tomographie RX**

La tomographie RX est une technique de mesure en 3 dimensions. Lors de leur visualisation, les coupes radiographiques sont des images classiques en 2 dimensions composées d'une matrice de pixels (le pixel dont le nom est une contraction de l'expression anglaise PICTURE ELEMENT, est le point élémentaire d'une image numérique). En fait, une coupe représente une épaisseur finie de l'objet et est composée de voxels figure II-21 Un voxel est l'équivalent d'un pixel en trois dimensions et représente le volume défini par un pixel (dans l'image 2D) sur l'épaisseur de la coupe.

Ainsi, un pixel dans les images des coupes correspond à une « projection » du voxel correspondant. La taille du voxel représente la résolution spatiale de mesure. Dans la suite du manuscrit et dans un souci de clarté, nous utiliserons quand même les termes de 2D et de pixel lors de la visualisation des coupes et une meilleure (ou plus haute résolution) signifiera que la taille du voxel est plus petite.



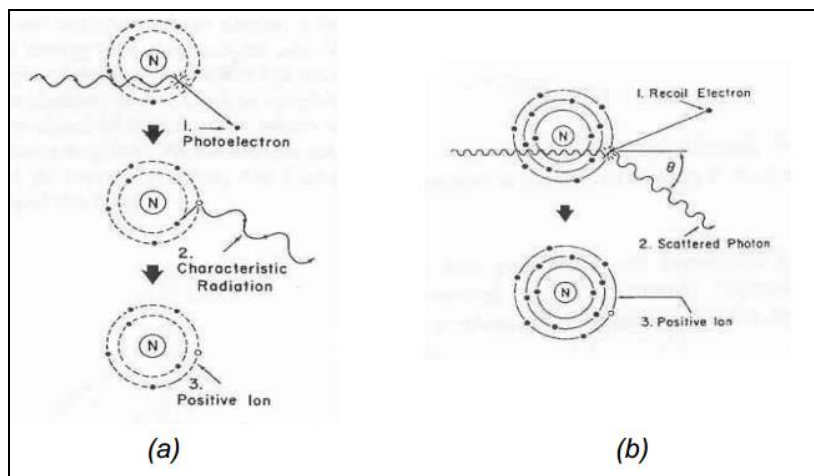
**Figure II-21: Représentation schématique d'une coupe (composée de  $n \times n$  voxels)**

Les premières images sont apparues en astronomie avec Bracewell en 1956. Puis, le premier scanner assisté par ordinateur (X-ray CT) fut conçu et réalisé par Hounsfield en 1972 dans le cadre de l'imagerie médicale, ce qui lui permit d'obtenir le Prix Nobel en 1979 en association avec Cormack. Développé dans les années 70 pour le milieu médical, le domaine d'application s'est élargi ensuite au monde industriel dans les années 80 où la technique a largement évolué au rythme des avancées technologiques, notamment de l'informatique. La plus grande variété et les plus hautes densités des matériaux étudiés dans le monde industriel ont permis de développer la méthode sur différentes tailles d'échantillons et différentes résolutions. L'élargissement et l'amélioration des performances ont été très bénéfiques pour l'étude des géomatériaux. Au début malgré les limites en résolution, quelques études étaient effectuées avec des scanners médicaux car elles permettaient dans certaines études, d'obtenir des informations suffisamment précises [149]. Néanmoins, les résolutions disponibles limitaient les applications possibles et il a fallu attendre le développement de la technique (le synchrotron a notamment été une avancée majeure). De ce fait, l'utilisation de la tomographie RX dans l'étude des géomatériaux est assez récente (années 80).

#### **II.4.2 Principes de la méthode**

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont l'énergie de photons va de quelques électron-volts (eV) à plusieurs MeV. La tomographie RX utilise le fait que les rayons X sont atténués lorsqu'il traversent un objet : une partie est dispersée, une autre absorbée et le reste transmis. Il existe cinq phénomènes physiques d'interaction entre les rayons X et la matière : la diffraction de Compton, l'absorption photoélectrique, la diffraction de Rayleigh, la

production de paire et la photo-désintégration. En pratique avec les géomatériaux et les énergies utilisées avec les différents appareils, seule la diffraction de Compton et l'absorption photoélectrique interviennent. La diffraction de Rayleigh intervient aux très basses énergies mais est négligeable comparée aux deux autres phénomènes (Van Geet 2001). Lors de l'absorption photoélectrique, l'énergie totale du photon X est transférée à un électron intérieur qui se retrouve éjecté. Un électron d'une couche supérieure vient remplacer l'électron éjecté ce qui libère de l'énergie sous la forme d'un photon X. Lors de la diffraction de Compton, le photon X éjecte un électron extérieur et perd ainsi une partie de son énergie totale. L'énergie restante est renvoyée dans une direction dite de déviation figure II- 22



**Figure II-22 : Schémas de principe de l'absorption électrique (a) et de la diffraction de Compton (b). N représente le noyau de l'atome. [150].**

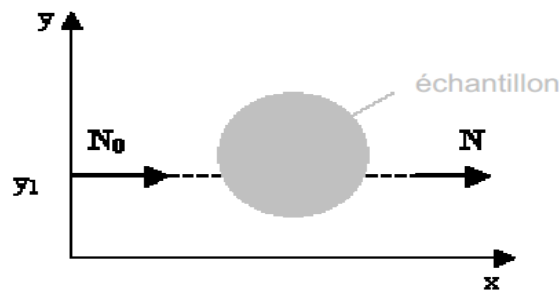
La technique de tomographie RX la plus simple et la plus utilisée est la tomographie de transmission i.e. mesurer l'atténuation des rayons X en mesurant les rayons transmis à travers l'objet étudié. Notons que les photons diffractés sont dispersés dans des directions aléatoires et ne constituent donc pas des informations utiles. Ils peuvent néanmoins générer du bruit dans la mesure ce qui a un effet négatif dans la reconstruction des images [151]. La mesure d'atténuation consiste à mesurer la baisse d'intensité des rayons dû au passage à travers l'objet, ce qui permet ensuite d'en déduire la distribution du coefficient d'atténuation linéique  $\mu(x,y)$  grâce à des algorithmes de reconstruction basés sur la loi d'atténuation de Beer-Lambert. Le paramètre final visualisé dans la tomographie i.e. la valeur du voxel, est proportionnel au coefficient d'atténuation linéique qui est étroitement lié à la densité massique. Ainsi, chaque voxel dans l'image reconstruite représente une valeur très proche de la moyenne des densités massiques des différents composants présents physiquement dans le voxel. La taille du voxel (résolution spatiale) dépend de la taille du faisceau de rayons X, de celle de l'objet et de la résolution des appareils de mesure.

### •Loi d'atténuation de Beer-Lambert

La mesure d'atténuation des rayons consiste à mesurer une variation d'intensité i.e. le nombre de photons émis par la source et transmis à travers l'échantillon. Plaçons-nous dans le cas d'un matériau homogène étudié avec un faisceau de rayons parallèles monochromatiques (i.e. ensemble de rayons ayant une même longueur d'onde), la loi d'atténuation de Beer-Lambert le long d'un rayon s'écrit :

$$N = N_0 \exp\left[-\int_r \mu(x, y_1) dx\right] \quad (\text{II-9})$$

Avec  $N_0$  : nombre de photons émis et  $N$  : nombre de photons transmis  
 $\mu(x, y)$  : coefficient d'atténuation linéique au point de coordonnées  $(x, y)$   
 $r$  : ligne d'équation  $y = y_1$  représentant un rayon du faisceau



En mesurant  $N_1$  et  $N_0$ , l'intégrale de  $\mu(x, y_1)$  le long de la ligne  $r$  peut être calculée :

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\int_r \mu(x, y_1) dx \quad (\text{II-10})$$

Dans le cas d'un matériau hétérogène au sens qu'il est composé de plusieurs matériaux « absorbants » pour les rayons X, l'équation (II-11) devient :

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\int_r \sum_i \mu_i(x, y_1) dx \quad (\text{II-11})$$

avec  $i$  correspondant aux différents composants du matériau étudié. Le coefficient d'atténuation linéique dépend de l'énergie du rayon et de la nature du matériau. Il faut donc adapter l'équation (II-12) pour un matériau hétérogène et un rayon polychromatique (i.e. rayon ayant plusieurs longueurs d'onde) :

$$N = \int N_0(E) \exp\left(-\int_r \sum_i \mu_i(E, x, y_1) dx\right) d(E) \quad (\text{II-12})$$

### • Coefficient d'atténuation linéique

Le coefficient d'atténuation linéique dépend de l'énergie du photon, de la densité massique et du nombre atomique  $Z$  du matériau étudié. Les deux phénomènes intervenant pour les énergies utilisées sont la diffraction de Compton et l'absorption photoélectrique. Plusieurs formules approchées ont été proposées pour le coefficient d'atténuation dans la littérature et, pour les énergies utilisées, la plus courante est :

$$\mu(E) = \underbrace{a(E)\rho \frac{Z^m}{E^n A}}_{\text{absorption photoélectrique}} + \underbrace{b(E)\rho \frac{Z}{A}}_{\text{diffraction de Compton}} \quad (\text{II-13})$$

Avec  $E$  énergie du rayon,  $\rho$  densité du matériau « absorbant »,  $Z$  son nombre atomique et  $A$  son poids atomique. Les constantes  $m$  et  $n$  sont des constantes dépendant respectivement de  $Z$  et  $E$ . La partie avec la constante  $a(E)$  représente l'atténuation par absorption électrique et celle avec  $b(E)$  par diffraction de Compton.

Comme  $Z/A$  est quasiment constant et ainsi que  $m$  et  $n$  qui peuvent être déterminés pour la plupart des matériaux et les énergies utilisées, la formule (II-15) peut être simplifiée de la manière suivante (Van Geet 2001) :

$$\mu(E) = \rho \left[ a(E) \frac{Z^{3.8}}{E^{3.2} A} + b(E) \right] \quad (\text{II-15})$$

Lorsque le matériau étudié est composé d'un mélange d'atomes, il faut utiliser pour  $Z$  un nombre atomique effectif  $Z_e$  défini comme [173]

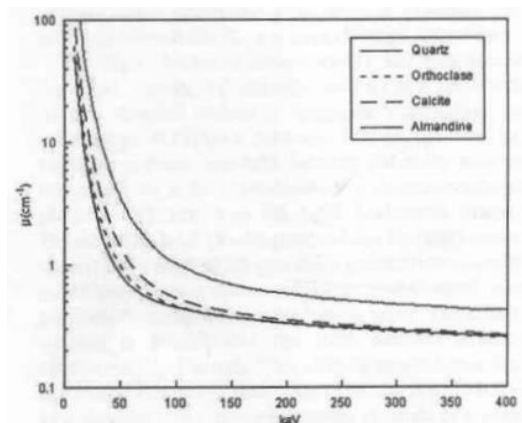
$$Z_e = \left( \sum f_i Z_i^{3.8} \right)^{1/3.8} \quad (\text{II-16})$$

Avec  $f_i$  la fraction en nombre d'électrons de l'élément  $i$  sur le nombre total et  $Z_i$  le nombre atomique. L'équation (II-15) montre que le coefficient d'atténuation linéique dépend de plusieurs paramètres (énergie, densité massique et nombre atomique du matériau étudié) et est la superposition de deux phénomènes physiques d'interaction de la matière avec les rayons X (la diffraction de Compton et l'absorption photoélectrique). Avec les géomatériaux et en dessous d'une énergie de 100 keV, le phénomène prédominant est l'absorption photoélectrique [152]. Le coefficient d'atténuation linéique est alors pour une énergie donnée, dépendant de la densité

massique et du nombre atomique à la puissance  $3.8 (Z_{3.8})$  ce qui implique deux choses en pratique : la comparaison en densité de deux zones différentes dans l'objet, n'est possible que si le nombre atomique  $Z$  est constant, un changement de densité entre deux zones peut être annulé par un changement du nombre atomique dans la direction opposée [154]. Afin de mieux interpréter les données, en d'autres termes être capable de différencier le nombre atomique et la densité, il est nécessaire de mesurer l'objet à deux énergies différentes (technique de l'énergie-double). Avec une calibration préalable en utilisant des matériaux dont la densité et le nombre atomique sont connus, la comparaison des données tomographiques permet de déduire la densité et le nombre atomique du matériau étudié. L'inconvénient de la méthode est qu'elle est sensible au bruit [155]. Au delà de 100 keV jusqu'à 5-10 MeV, le phénomène prédominant est la diffraction de Compton. Le coefficient d'atténuation linéique est alors considéré comme uniquement dépendant de la densité massique. En pratique, utiliser de telles énergies semble plus simple pour l'analyse des données. Néanmoins, les valeurs du coefficient d'atténuation sont faibles à cause des hautes énergies (voir équation (II.15)). Le contraste entre les différents composants de l'échantillon est alors faible. Ainsi, des énergies de faibles valeurs où l'absorption photoélectrique est prédominante, sont le plus généralement choisies car elles sont plus sensibles aux différences de composition.

Il est possible d'obtenir le coefficient d'atténuation d'un matériau en fonction de l'énergie grâce à la base de données XCOM gérée par le NIST. Elle est accessible sur internet à l'adresse <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html> et donne le coefficient d'atténuation massique ( $\mu/\rho$ ) de n'importe quel composant en fonction de l'énergie. Elle est très utile pour prédire les atténuations des composants des matériaux et montrer les possibilités de différenciation entre les éléments dans les données tomographiques. [153] prend l'exemple de quatre minéraux présents dans les roches (le quartz, la calcite, l'orthoclase et l'almandine) en montrant leur coefficient d'atténuation linéique entre 0 et 400 keV figure II-23. Le quartz et l'orthoclase qui ont des densités massiques proches (respectivement 2.65 et 2.59 g/cm<sup>3</sup>), ont des coefficients d'atténuation linéique différents aux basses énergies. Celui de l'orthoclase est légèrement supérieur à cause du potassium qui possède un nombre atomique élevé. A l'inverse, à plus haute énergie, les coefficients sont similaires. Cet exemple montre que dans les données tomographiques, deux minéraux ayant des densités massiques similaires peuvent être différenciés mais uniquement à certaines énergies. La calcite, bien qu'ayant une densité légèrement supérieure (2.71 g/cm<sup>3</sup>), présente une atténuation en comparaison, plus importante à cause de la présence de calcium. Enfin, l'almandine est l'exemple d'un minéral présentant une densité massique et un nombre atomique

assez importants pour permettre dans ce cas, de le distinguer des autres minéraux à n'importe quelle énergie.



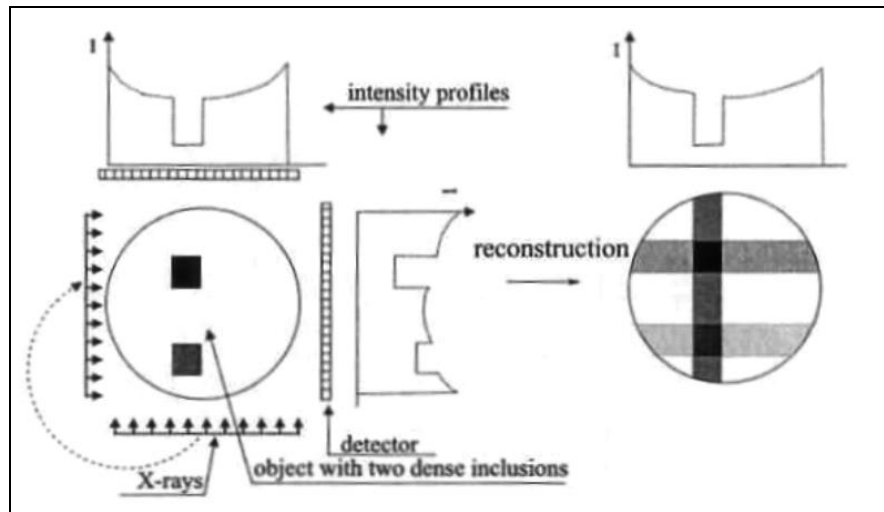
**Figure II-23 : Coefficient d'atténuation linéique en fonction de l'énergie des rayons X pour différents minéraux dans les roches (en ordre croissant sur le graphique, quartz, orthoclase, calcite et almandine). [153].**

La mesure tomographique revient à mesurer le coefficient d'atténuation linéique qui dépend principalement de la densité massique mais aussi de l'énergie et du nombre atomique. Dans un souci de concision, nous considérerons dans la suite du manuscrit la tomographie RX comme une mesure uniquement de densité massique.

#### • Reconstruction des images

La mesure de l'atténuation des rayons X à travers un objet est une mesure globale, en d'autres termes une projection de l'atténuation par les points de l'objet le long de chaque rayon de mesure. Le but de la tomographie RX étant de mesurer localement la densité d'un objet, des algorithmes de reconstruction vont permettre de passer d'une mesure globale à une mesure locale de densité. Pour cela, il est nécessaire de mesurer un ensemble de projections sous différents angles également espacés et couvrant 360° (ou 180°). La figure II-24 [152] illustre le principe de la méthode avec à gauche la phase de mesure et à droite la phase de reconstruction. Imaginons un échantillon cylindrique de composition homogène possédant deux inclusions ayant des densités plus importantes que celle de l'échantillon et de valeurs différentes entre elles. L'inclusion placée en haut dans l'échantillon possède la densité la plus importante. La mesure des rayons X à travers l'échantillon est effectuée avec deux mesures espacées d'un angle de 90° (partie gauche de la figure). Les deux mesures du profil d'intensité des rayons X montrent une absorption plus importante des rayons au niveau des inclusions et différentes entre elles. Ensuite lors de la reconstruction (partie droite de la figure), les profils d'intensité permettent de déterminer pour chaque angle de mesure,

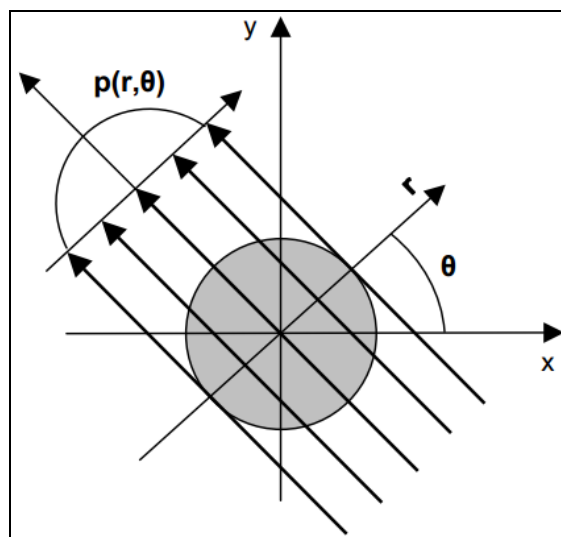
l'emplacement d'une zone plus dense sur le chemin de mesure. En croisant les mesures à différents angles, cela permet de localiser les inclusions au sein de l'échantillon et de mesurer leur différente densité.



**Figure II-24 : Schéma de principe de la méthode de reconstruction par transformation inverse [152].**

L'outil mathématique utilisé afin de décrire l'ensemble des mesures est la transformée de Radon qui ensuite par transformation inverse permet de déduire la distribution du coefficient d'atténuation linéique. Ce principe de reconstruction a été énoncé pour la première fois par Radon en 1917.

Plaçons-nous dans le cas illustré par la figure II-25. L'échantillon est fixe, l'ensemble source/détecteur tourne autour de l'échantillon et les rayons sont parallèles. Le système de référence  $(x,y)$  correspondant à l'objet est fixe. Un nouveau système en coordonnées polaires  $(r,\theta)$  correspondant à une rotation d'un angle  $\theta$  du système de référence peut être défini.



**Figure II-25 : Mesure d'un échantillon cylindrique avec un faisceau de rayons parallèles.**

Le nombre de photons mesurés par le détecteur en fonction du nombre de photons émis par la source suivant un rayon, s'écrit selon la loi de Beer-Lambert (M représente un point de objet qui a pour coordonnées (x,y) dans le système de référence) :

$$N = N_0 \exp\left[-\int_M \mu(M) dM\right] \quad \text{avec } M \in \text{rayon} \quad (\text{II-17})$$

A partir de ce profile d'intensité, le profil d'atténuation suivant le rayon de coordonnées (r, θ) peut s'écrire :

$$p(r,\theta) = \ln \frac{N_0}{N} = \int_M \mu(M) dM \quad \text{avec } M \in \text{rayon}(r, \theta) \quad (\text{II-18})$$

Une projection correspond à l'ensemble des mesures suivant chaque rayon et pour un angle θ donné. En mesurant des projections pour des angles allant de 0 à 360° (ou 180°), une représentation 2D peut être obtenue et est appelée sinogramme car un point de l'échantillon décrit une sinusoïde dans cette représentation. L'ensemble des projections est la transformée de Radon du coefficient d'atténuation linéique. Notons que dans le cas d'un faisceau de rayons parallèles une rotation de 180° est suffisante vu que les informations obtenues pour des angles de 180 à 360° sont redondantes. La distribution du coefficient d'atténuation linéique μ(x,y) est ensuite calculée par transformation inverse. Enfin, la valeur finale du voxel dans l'image est calculée grâce à une échelle préalablement calibrée.

Pour optimiser la qualité des images reconstruites, la technique nécessite bien sûr un nombre important d'angles de mesure. Néanmoins, la mesure est discrète (nombre fini d'angle de mesure) et nécessite des interpolations pour améliorer la qualité des images. La méthode la plus connue est la filtered back projection (FBP) où les projections sont filtrées avant transformation inverse. Enfin, des adaptations sont nécessaires car les méthodes de reconstruction étant basées sur la loi de Beer-Lambert, les conditions idéales d'application des méthodes sont des mesures avec un faisceau de rayons parallèles et à énergie constante ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

Le paragraphe expose sans rentrer en détail dans les mathématiques utilisées, le principe de la méthode, le but étant de donner au lecteur les éléments principaux pour comprendre la mesure et les conditions d'utilisation des méthodes de reconstruction [156].

### II.4.3 Générations et type d'appareils

Il existe différents types de sources de rayons X et de détecteurs et deux possibilités pour générer la mesure à différents angles : en faisant tourner l'échantillon ou la paire source/détecteur.

#### A- Générations

Il existe quatre générations d'appareils (ou scanner) figure II-26. La première génération utilise un faisceau en pinceau (pencil beam) et un seul détecteur, qui sont dans le plan de coupe. La

mesure est effectuée en translatant l'ensemble source/détecteur sur toute la largeur de l'échantillon puis en recommençant l'opération après rotation de l'échantillon (ou de l'ensemble source/détecteur). La deuxième génération utilise le même principe de mesure mais en utilisant une source en éventail (fan beam) avec un faible angle d'ouverture et une ligne de détecteurs. L'avantage est d'obtenir beaucoup plus d'informations en moins de temps par rapport à un scanner première génération. Il permet d'obtenir des données plus précises qu'avec les autres générations utilisant une source en éventail mais le temps d'acquisition est beaucoup plus long [157]. Les scanners troisième et quatrième génération utilisent une source et des détecteurs plus larges permettant la plupart du temps de couvrir l'échantillon en entier. La source est en éventail ou en cône et les détecteurs sont respectivement en ligne ou en plan. Les configurations de ce type permettent de réduire considérablement le temps d'acquisition notamment la configuration cône/plan qui permet de scanner plusieurs coupes en même temps. La différence entre les deux générations réside dans le fait que seul l'échantillon tourne dans la troisième génération à l'inverse de la quatrième où c'est l'ensemble source/détecteur qui tourne (si l'ensemble des détecteurs est circulaire comme dans la figure II-25, seul le détecteur tourne). Les configurations où la rotation est effectuée par l'échantillon et non par l'ensemble source/détecteur, permettent d'améliorer la qualité des images car des filtres peuvent être facilement placés devant la source (ou les détecteurs) ce qui est particulièrement utile dans la réduction des artefacts. De plus, la mesure est effectuée avec moins de vibrations ce qui est une condition nécessaire pour obtenir des images de qualité en microtomographie, les vibrations engendrées lors de la rotation de l'échantillon devant être inférieures à la résolution de mesure.

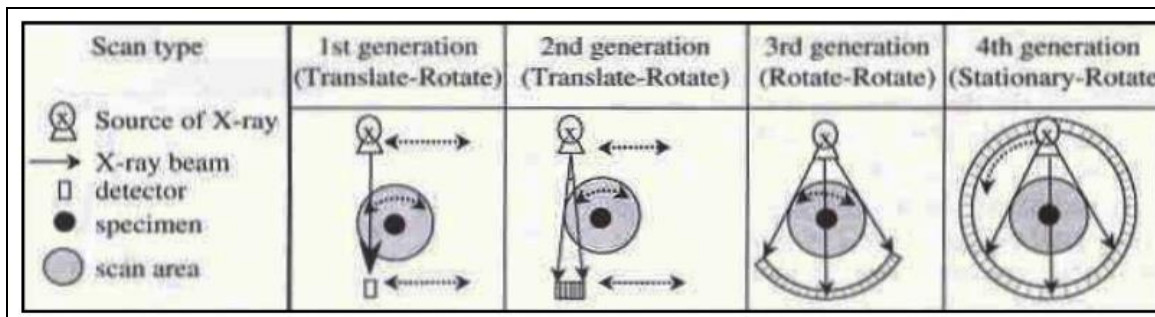


Figure II-26 : Générations d'appareil de mesure pour la tomographie RX (Otani 2004).

## B- Types de scanner

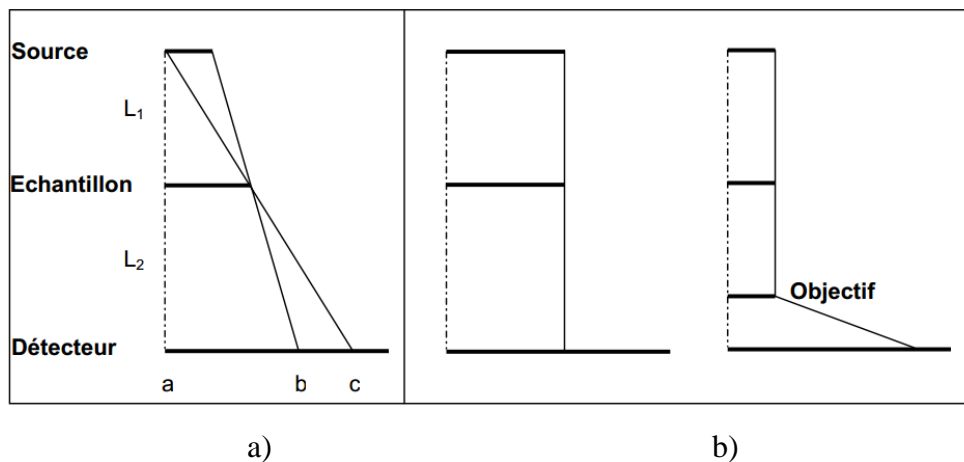
Il existe trois types d'appareils pour la tomographie RX : le scanner médical, industriel et le synchrotron. Les rayons X sont générés par accélération d'électrons i.e. par freinage dans un tube à rayons X (scanner médicaux et industriels) ou par changement de trajectoire dans un accélérateur de particules (synchrotron). Dans les tubes à rayons X, les électrons sont accélérés et bombardés sur une cible métallique. Ils sont freinés et déviés par le champ électrique des noyaux de la cible ce qui

crée un flux de photons (rayonnement continu de freinage ou de Bremsstrahlung). Dans un synchrotron, les électrons sont accélérés à une vitesse proche de la lumière (électrons relativistes) puis déviés par un champ magnétique (force de Lorentz) ce qui crée l'émission d'un faisceau de photons tangentiellement à la courbe suivie par les électrons. Le fonctionnement d'un synchrotron est plus amplement décrit dans les annexes du chapitre. Les tubes à rayons X délivrent des rayons d'énergie et d'intensité moins importantes et avec un spectre d'énergie moins large qu'un synchrotron. De plus, les faisceaux sont divergents contrairement à ceux délivrés par un synchrotron qui peuvent être considérés comme convergents. En termes de résolution spatiale, le scanner médical présente des résolutions de l'ordre de plusieurs centaines de microns, le scanner industriel de quelques dizaines de microns et le synchrotron de l'ordre du micron. En termes de rapidité de mesure, l'appareil le plus lent est le scanner industriel (jusqu'à plusieurs heures) et les plus rapides (quelques minutes) sont le scanner médical (pour ne pas exposer le patient à de trop grande dose de radiation) et le synchrotron. La configuration la plus commune dorénavant est la troisième génération avec l'utilisation d'une source en cône (ou de rayons peu divergents) avec des détecteurs en 2D qui permettent une acquisition plus rapide. Néanmoins, elle nécessite des calculs beaucoup plus importants et est propice aux distorsions. L'idéal pour cette configuration est l'utilisation d'un synchrotron qui réduit les distorsions grâce à la faible divergence du faisceau. De plus, à résolution égale, les temps de mesure sont beaucoup plus faibles qu'avec un scanner industriel.

#### **II.4.4 Caractéristiques et optimisation**

La tomographie RX ne l'oublions pas, est une technique d'imagerie. Les résultats des études vont dépendre de la résolution spatiale (taille du voxel) et de la qualité des images. La résolution spatiale est liée à la résolution du détecteur et au grossissement. Les détecteurs sont composés d'un ensemble de cellules photoélectriques qui enregistrent les rayons transmis à travers l'échantillon. La taille de la cellule correspond à la résolution du détecteur. Les matériaux étudiés avec les scanners industriels et le synchrotron, supportent d'être exposés à des rayons de hautes énergies et durant de longs temps d'exposition. Ainsi, il est possible d'utiliser des détecteurs ayant de bonnes résolutions (i.e. ayant des cellules photoélectriques de petite taille). Le déclin du rapport signal/bruit est alors compensé en utilisant des rayons de hautes intensités (synchrotron) ou des temps d'exposition plus longs (scanner industriel). Le grossissement est le rapport entre la taille de l'image de l'échantillon enregistrée par le détecteur et la taille réelle de l'échantillon. Plus il est important, meilleure est la résolution spatiale mais il est limité par les dimensions du détecteur. La qualité des images dépend de plusieurs choses. La première est la quantité d'informations collectées par le détecteur i.e. le nombre de photons enregistrés par cellule (rapport signal/bruit). Ensuite, les différences de configuration entre les conditions de mesures et de la théorie à la base des méthodes de

reconstruction, nécessitent des adaptations. Les méthodes de reconstruction sont basées sur l'hypothèse de rayons monochromatiques parallèles. Lors d'une projection, un point de l'échantillon est en théorie traversé par un seul rayon. Ainsi, plus le nombre de rayons traversant un point est important, moins la qualité est bonne. De plus, les rayons utilisés sont rarement monochromatiques. Enfin, Une attention particulière doit être portée à la minimisation des artefacts qui sont inhérents à la technique. La résolution spatiale et la qualité des images dépendent d'un ensemble de paramètres plus ou moins liés entre eux : la source de rayons X (taille, type et nature des rayons), l'échantillon (forme et taille), le détecteur (dimensions et résolution), le temps d'acquisition et la reconstruction des images (adaptation des méthodes et minimisation des artefacts). Ils vont intervenir de manières différentes ou non suivant la configuration matérielle du système. Les figures 3.8 illustrent le rôle de chaque paramètre dans les deux configurations matérielles les plus courantes à savoir, configuration de troisième génération dans un scanner classique (figure II-27.a) et dans un synchrotron (figure II-27.b). La mesure permet de mesurer plusieurs coupes en même temps et la figure se situe dans un plan de coupe. La figure II-26.a. montre l'utilisation d'une source en cône délivrant des rayons divergents (scanners classiques) et la figure II-27.b. une source délivrant un faisceau de rayons parallèles (synchrotron) sans et avec grossissement [158].



**Figure II-27 : Influence des paramètres suivant la configuration matérielle. a) configuration avec source divergente et b) configuration avec source convergente sans grossissement (à gauche) et avec grâce à un objectif (à droite)**

- **La source de rayons X (type, taille, nature des rayons)**

Le type de la source intervient à la fois sur la qualité et la résolution. Dans le cas a), les rayons sont divergents et représentent la condition la plus défavorable pour la reconstruction des images. A l'inverse, le cas b) présente les conditions idéales. Dans le cas b), les rayons étant

parallèles, la résolution est directement déterminée par la résolution du détecteur. Le détecteur est composé la plupart du temps d'un scintillateur qui transforme les rayons X en lumière visible et d'une caméra CCD qui assure la numérisation. Il est alors possible d'ajouter un objectif pouvant effectuer un grossissement. Dans le cas a), le grossissement dépend du rapport des distances  $L_1$  et  $L_2$ . Plus l'échantillon est proche de la source, plus le grossissement est important. Dans le cas a), la taille de la source est le paramètre sur lequel on peut jouer le plus en pratique. Les rayons qui sont atténués par l'objet sont enregistrés sur le détecteur entre les points a et b et ceux qui ne le sont pas, à droite de c. La zone entre b et c appelée zone de pénombre, correspond à un mélange des deux et constitue une zone de transition entre la mesure avec et sans atténuation. Cela crée à l'extrémité de l'objet une zone de flou dans les images qui est pénalisante d'un point de vue qualité d'image. Une réduction de la taille de la source permet de réduire celle de la zone pénombre. De plus, cela permet de rapprocher l'échantillon de la source et ainsi d'augmenter la résolution (augmentation du grossissement) sans avoir une zone de pénombre importante. Dans les deux cas, la taille de la source intervient sur le temps de mesure. Si elle n'est pas assez importante pour couvrir l'échantillon, cela nécessitera de scanner l'échantillon en plusieurs fois et ainsi augmenter le temps de mesure.

L'énergie caractérise la capacité des rayons à traverser un objet. Plus l'énergie est importante, plus le rayon est capable de traverser un objet. La qualité d'image étant directement liée au nombre de photons mesurés, il faut choisir une énergie qui sera assez grande pour traverser l'objet étudié et transmettre un nombre suffisant de photons. L'énergie va déterminer aussi les phénomènes physiques d'interaction avec la matière. Un bon contraste entre les différents composants de la matière se situe dans les basses énergies lorsque le phénomène d'absorption photoélectrique est prédominant. Le choix de l'énergie consiste donc généralement, en un compromis entre une énergie assez importante pour traverser l'échantillon et dans le même temps assez bas pour garder un contraste intéressant.

L'intensité correspond au flux de photons. Plus le flux est important, plus le détecteur mesurera de photons en un temps donné. L'intensité va donc déterminer le temps d'acquisition.

#### • L'échantillon (taille et forme)

La taille de l'échantillon influence le temps de mesure et la résolution spatiale. D'une part, la taille de l'échantillon doit permettre que la source le couvre entièrement afin d'être scanné en une seule fois et ainsi réduire le temps de mesure. D'autre part, une taille réduite dans le cas où la source produit un faisceau de rayons divergents, permet de réduire la taille de la source et ainsi améliorer la résolution et la qualité des images. Dans le cas où les rayons sont convergents

cela permet d'avoir des grossissements plus importants (dans la limite des dimensions du détecteurs) La forme a un rôle majeur dans la qualité des images. Le principe de la méthode fait qu'elle mesure un cylindre. Par conséquent, la forme idéale pour l'échantillon est un cylindre. De plus, l'existence d'arêtes crée des phénomènes de diffraction des rayons qui génèrent des artéfacts dans les images.

#### • Le détecteur

Le détecteur est l'élément principal dans la mesure ainsi sa résolution, son temps d'acquisition et ses dimensions sont les paramètres principaux qui vont définir respectivement les capacités en résolution de mesure, temps d'acquisition et grossissement du système.

#### • Le temps d'acquisition

Le temps d'acquisition correspond au temps nécessaire au détecteur pour acquérir assez d'informations i.e. mesurer un nombre suffisant de photons. Il est généralement donné en secondes (temps nécessaire à chaque angle de mesure). Le temps d'acquisition est principalement lié à l'intensité du faisceau. En effet, à même rapport signal/bruit, le nombre total nécessaire de photons pour imager une coupe est inversement proportionnel au cube de la résolution (taille du voxel). Afin d'améliorer la résolution par un facteur  $k$ , il est nécessaire de multiplier le nombre de photons mesurés par  $k^3$ . Si le faisceau ne présente pas une grande intensité, il est nécessaire d'augmenter le temps d'exposition ce qui est souvent une limite pour obtenir des résolutions inférieures à  $10\ \mu\text{m}$  avec des scanners utilisant des tubes à rayons X [156]. La taille de l'échantillon va aussi influencer le temps d'acquisition car les sources rayons X ont des tailles limitées et si la taille de l'échantillon est plus grande que celle de la source, il faudra plusieurs passages pour couvrir la totalité de l'échantillon. Enfin, le temps d'acquisition est réduit lorsqu'un faisceau en cône (ou faisceau synchrotron) est utilisé avec un détecteur 2D car cela permet de scanner plusieurs coupes en même temps.

#### • Artéfacts

La reconstruction des images est une phase cruciale qui conditionnera la qualité des images. La méthode étant basée sur des conditions de mesure difficilement réalisables, un soin tout particulier doit être apporté à l'adaptation des méthodes pour corriger les erreurs engendrées par les différences entre les conditions réelles de mesure et les conditions théoriques de la reconstruction. De plus, La tomographie RX génère des artéfacts dans les images produites. Ils se manifestent par la création de figure supplémentaire sous forme de cercle ou de droite, ou de changement de valeur de pixel (effet de tasse). Leur réduction (ou leur suppression dans le meilleur des cas) constitue une étape très importante. En effet, les artéfacts peuvent masquer des zones d'intérêt ce qui est gênant dans

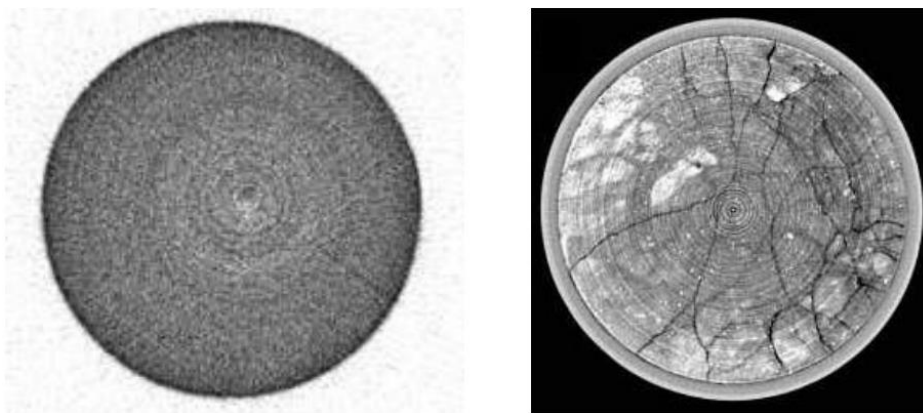
l'analyse qualitative, ou faire qu'un matériau de même densité se retrouve représenté dans l'image finale avec différentes valeurs dans différents endroits de l'objet ce qui provoquent des erreurs dans les analyses quantitatives. [159].

L'artéfact le plus courant est le durcissement du faisceau ou beam hardening. Ils interviennent lorsque le faisceau est polychromatique. Il correspond à une variation du spectre en énergie du faisceau en traversant l'échantillon. Les photons de basses énergies sont absorbés en pénétrant dans l'objet ce qui provoque une augmentation de l'énergie moyenne du faisceau (durcissement) au cours de son parcours à travers l'échantillon. L'algorithme de reconstruction est basé sur la loi de Beer-Lambert qui considère le faisceau monochromatique, ce qui crée des artéfacts lors de la reconstruction des images. Il se manifeste de deux façons. La plus courante est que les bords de l'échantillon apparaissent beaucoup plus denses qu'à l'intérieur (effet de tasse). Cela correspond à une mesure fautive du coefficient linéique d'atténuation. Une première solution lors de l'analyse des images, est de retirer la partie externe de l'échantillon afin d'analyser seulement le centre qui est moins touché par le phénomène. Seulement, ce type d'artéfact est continu et les erreurs sont toujours présentes. De plus, si l'échantillon n'est pas homogène (ce qui est le cas dans les géomatériaux), l'artéfact est différent entre chaque coupe. Il est alors impossible de le calibrer pour le soustraire. La deuxième manifestation est l'apparition de droite (ou strie) qui correspondent à une valeur anormale le long d'un rayon, due à un point de forte atténuation.

La solution la plus simple pour corriger le beam hardening, est d'utiliser des faisceaux d'assez haute énergie pour que le durcissement du faisceau soit négligeable. Malheureusement, les géomatériaux sont assez absorbants pour que l'artéfact soit toujours visible et surtout, en utilisant des hautes énergies, le contraste dans les images est moins important. La solution la meilleure et la plus courante est de placer un filtre mécanique (un ou plusieurs morceaux de matériau absorbant, la plupart du temps en métal) devant la source afin d'absorber les photons de basses énergies. Le filtre ne doit évidemment pas être trop absorbant afin que le faisceau émergent soit assez important pour traverser l'échantillon et fournir suffisamment d'informations au détecteur.

Un autre artéfact courant et survenant dans les configurations de troisième génération est l'artéfact de cercle (ring artefact). Il se manifeste dans les images sous forme de cercle (complet ou une partie) centré sur l'image et proviennent d'un saut dans le signal fourni par une ou plusieurs cellules du détecteur, qui correspond à une valeur anormale. Cette erreur dans le signal peut venir tout simplement d'une cellule défectueuse ou d'une sensibilité trop importante aux changements de conditions de mesure comme par exemple des différences d'énergie du faisceau. Ils peuvent être réduits en contrôlant au mieux les conditions de mesure ou en filtrant le faisceau comme pour le beam hardening pour les changements d'énergie du faisceau. De plus, ils peuvent dans certains cas

être détectés (droite dans les sinogrammes) et soustraits lors des reconstructions. Néanmoins la plupart du temps, plusieurs rings demeurent dans les images figure II-27. Plusieurs autres artefacts peuvent apparaître. La présence de zone anguleuse (dans la forme de l'échantillon ou localement), provoque une diffraction locale des rayons source d'erreur dans la mesure autour de la zone ou d'une multitude de stries (star artefact). Ce phénomène apparaît principalement avec les photons de basses énergies. Un filtrage type beam hardening permet de les réduire. Un autre exemple est la saturation du capteur. Le signal donné par une cellule doit être proportionnel au flux de photons. En cas de saturation, la mesure est erronée et crée un artefact sous la forme de strie. Un mauvais calibrage du signal ou une erreur dans la référence du centre de rotation peuvent être aussi à l'origine d'artefacts.



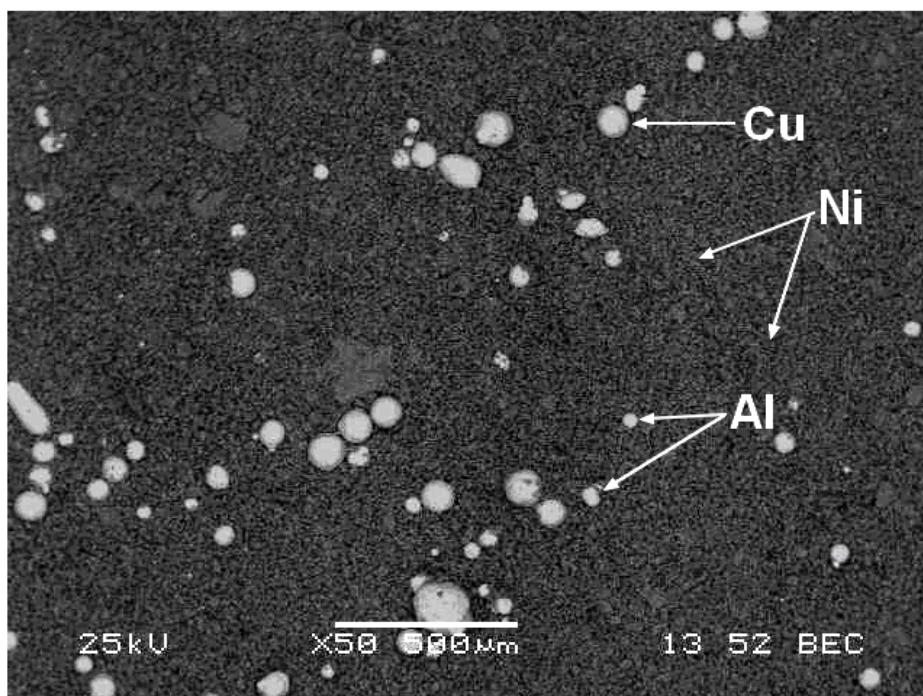
**Figure II-28 : Exemples d'artefacts (effet de tasse, strie et ring). A gauche, tomographie d'un échantillon homogène de verre où sont visibles l'effet de tasse (bord de l'échantillon plus sombre dans ce cas), des stries et quelques rings [160]. A droite, tomographie d'un échantillon de sapprolite sont visibles l'effet de tasse (bord de l'échantillon plus clair dans ce cas) et des rings importants [161].**

### III 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 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 $\mu\text{m}$  pour le cuivre, et une taille moyenne de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$  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 500  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$  .

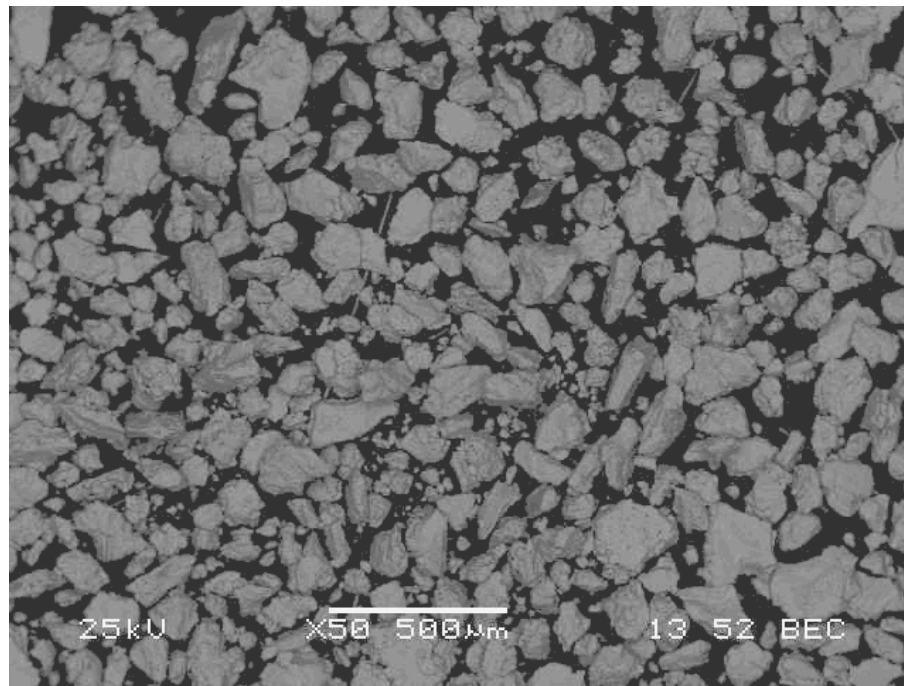


Figure III-2 : Morphologie de la poudre de Cu<sub>84</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub> après 10 h de broyage.

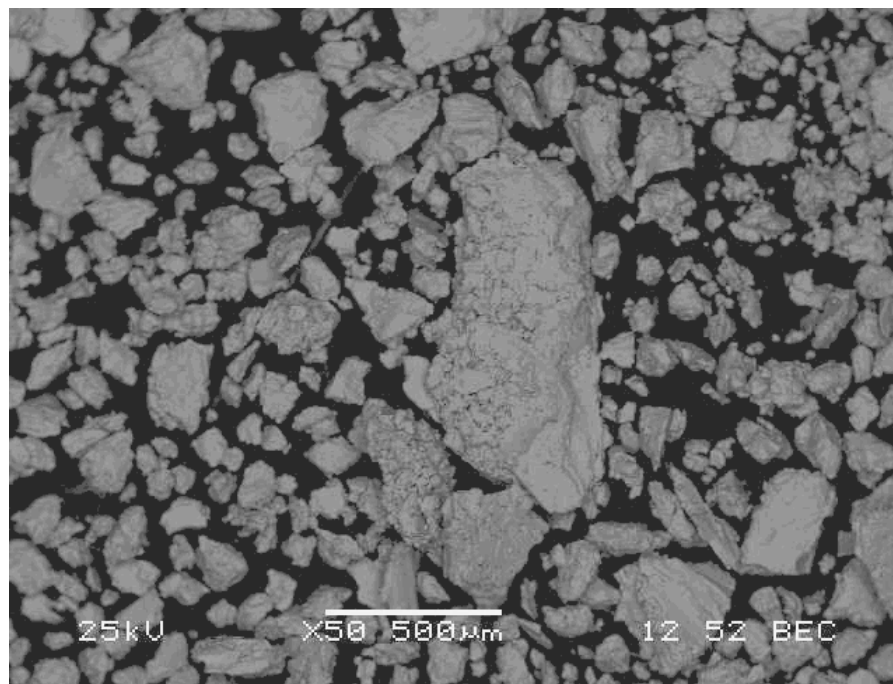


Figure III-3 : Morphologie de la poudre de Cu<sub>84</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub> après 20 h de broyage.

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

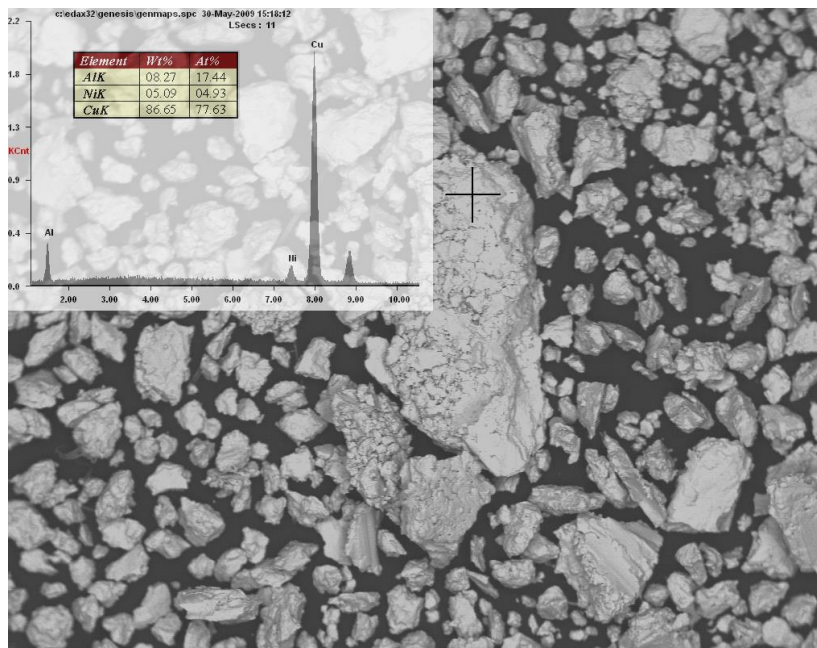


Figure III-4 : Analyse par EDS-X de la poudre de  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  après 20h de broyage

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.

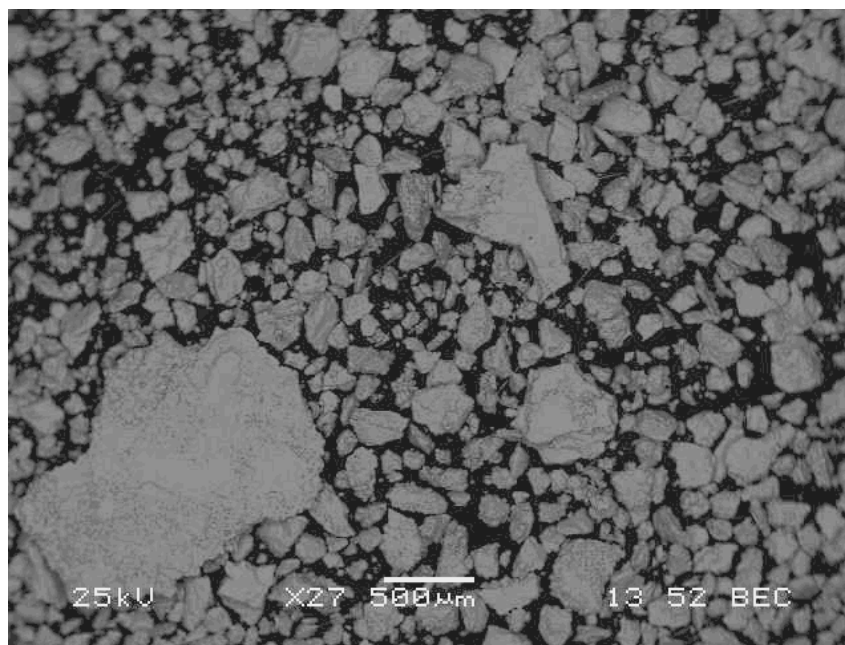
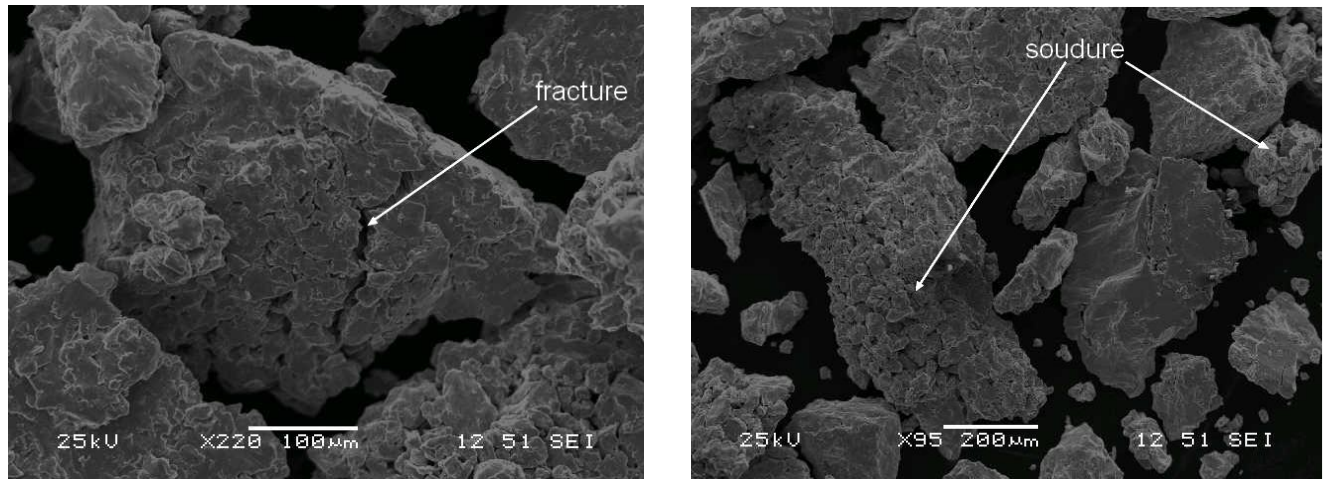


Figure III-5 : Morphologie de la poudre de  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  après 30 h de broyage.

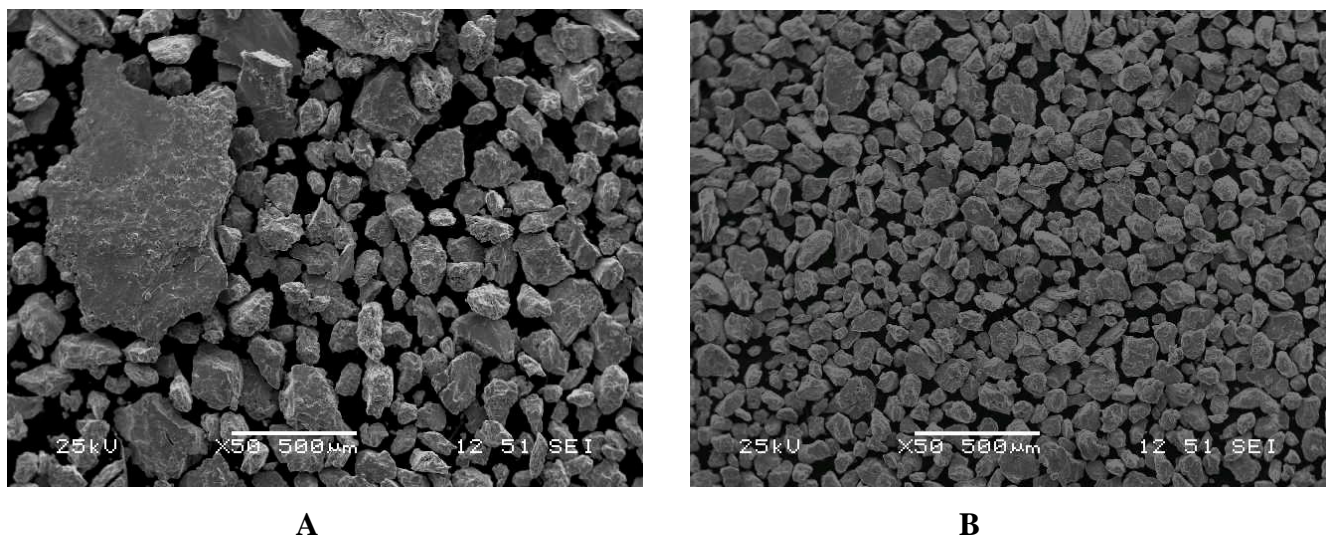
Il a été mentionné dans le chapitre I que la taille des particules de poudre résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudure et on constate en effet sur la Figure III-6 que la formation des particules résulte d'une agglomération de particules plus petites.



**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  $\mu\text{m}$  Figure III-7 A.

Le broyage prolongé jusqu'à 60h conduit à des agrégats de particules, une évolution de la microstructure des poudres de cuivre, aluminium et de nickel ainsi qu'une meilleure uniformité du mélange sont obtenues 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 chimique moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayons X (EDS-X) après 60h de broyage, a permis de mettre en évidence une concentration proche à la composition initialement visée Figure III-8.

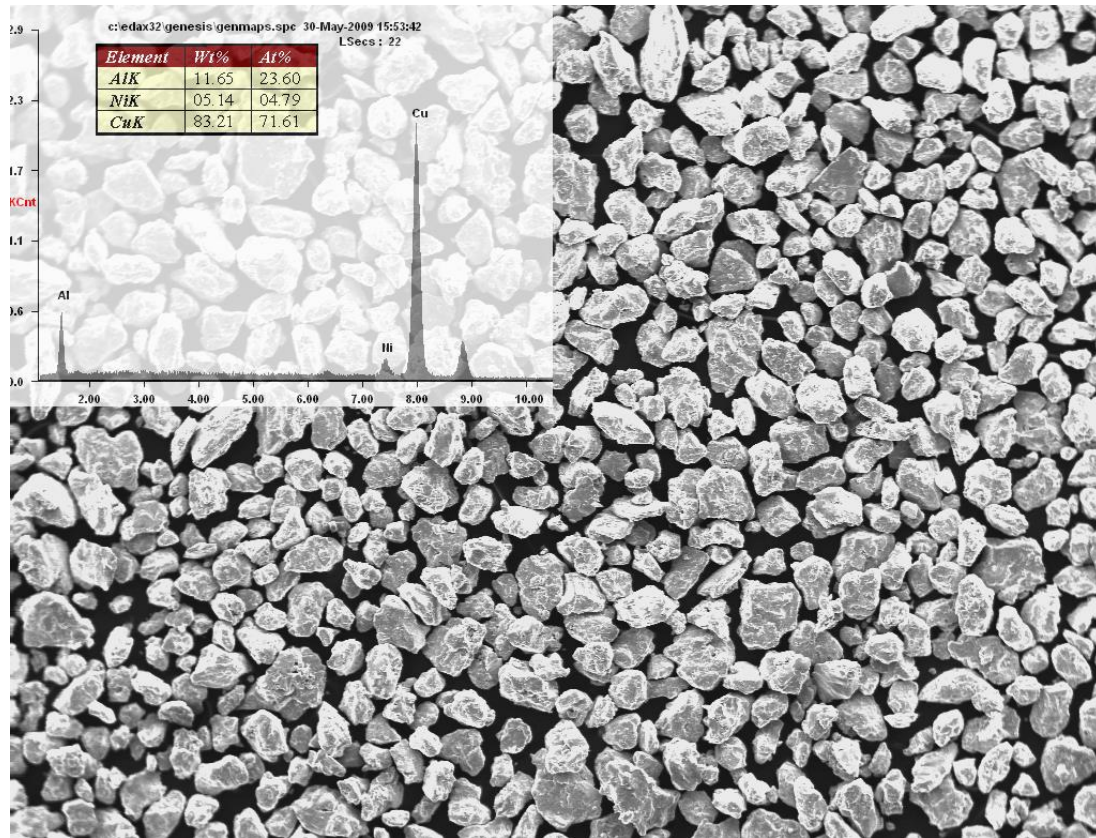
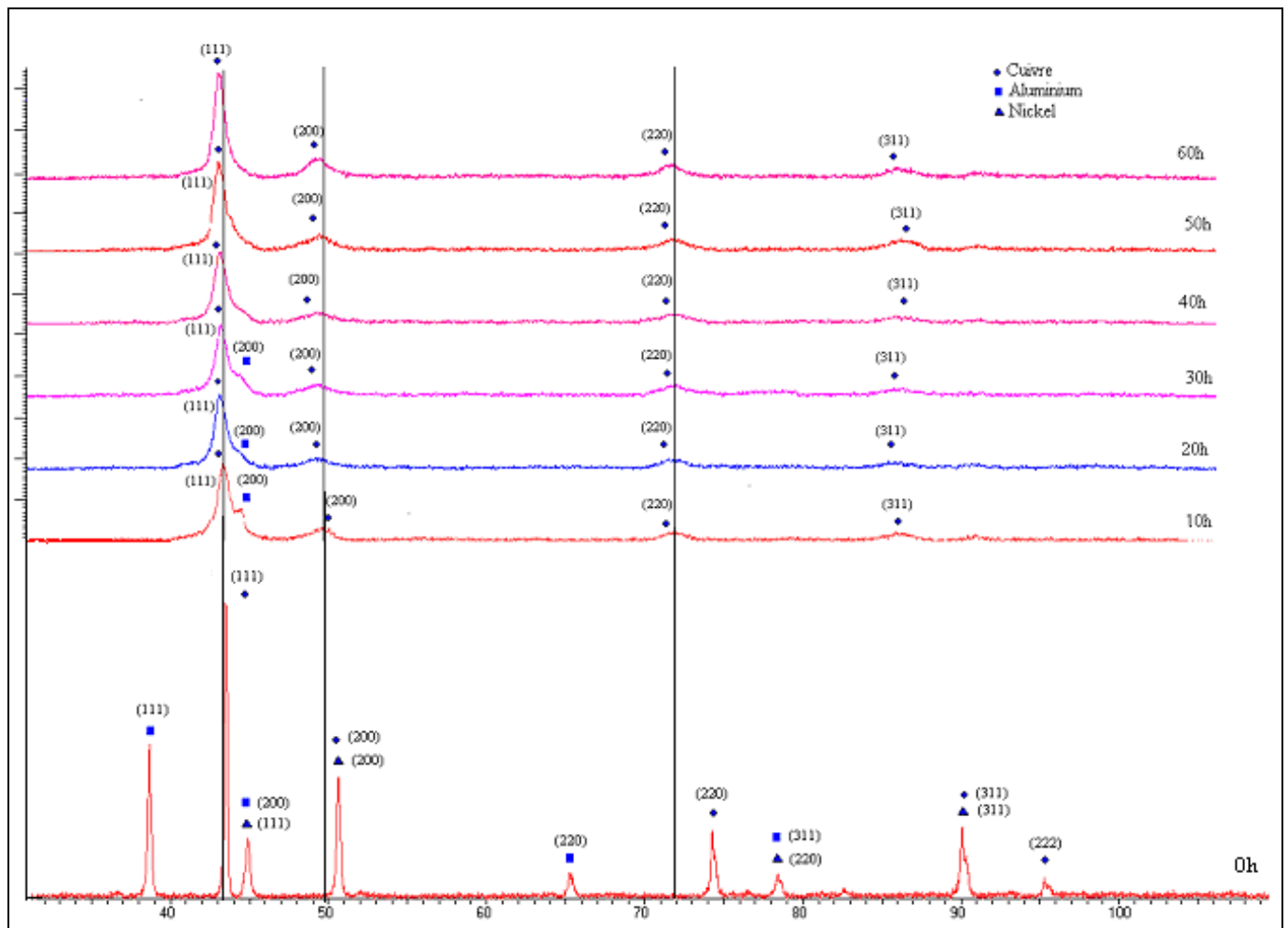


Figure III-8 : Analyse moyenne de l'alliage  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  par EDS-X après 60h de broyage

### 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  $\text{CuAlNi}$ . 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.

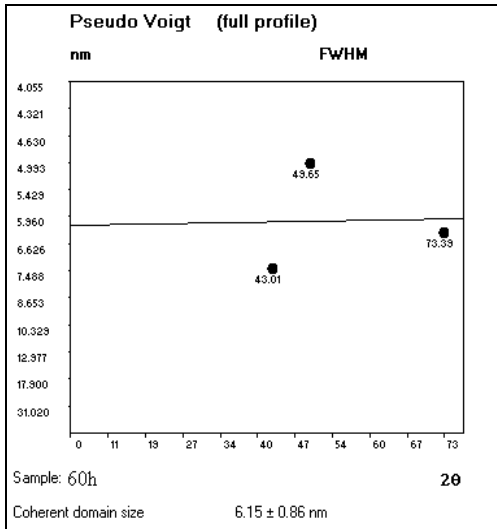
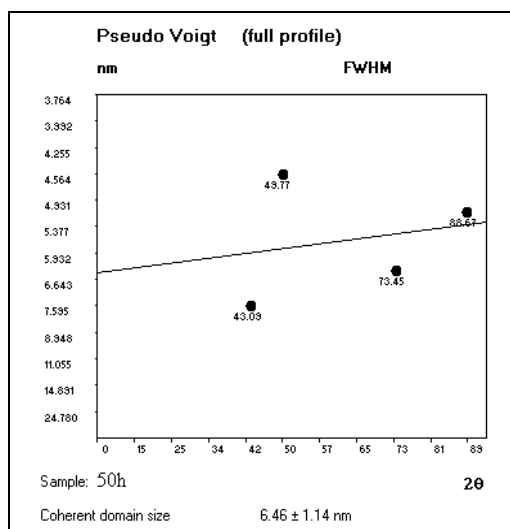
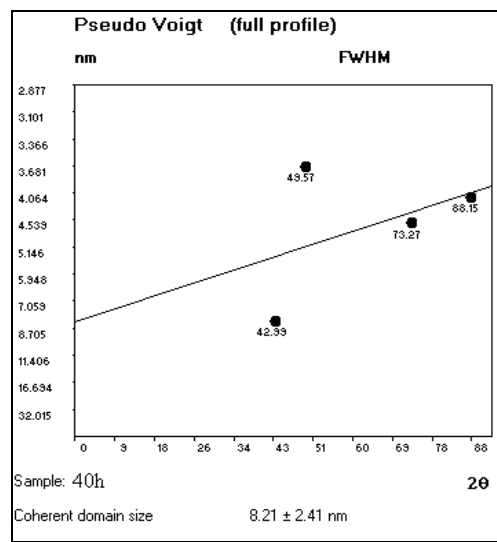
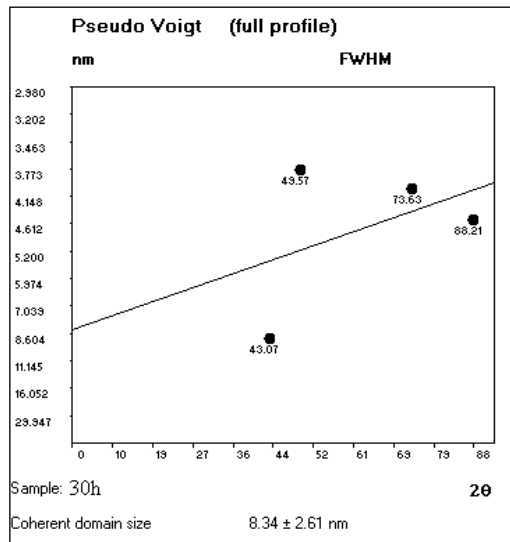
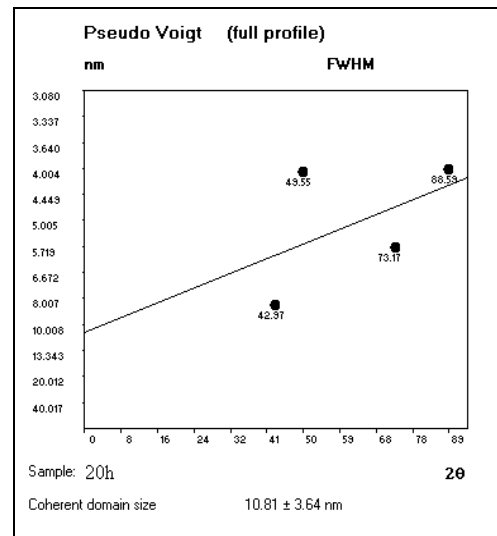
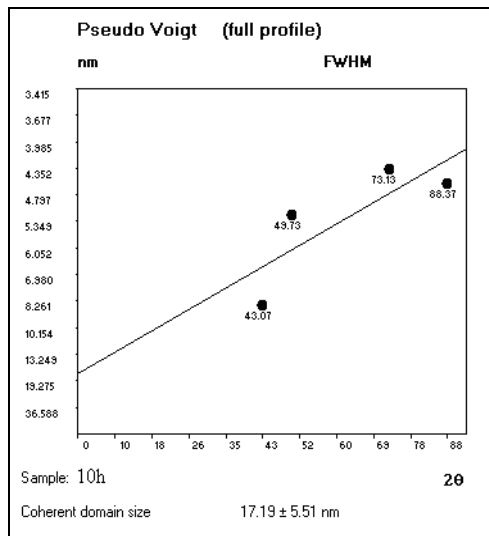


Figure III- 10 : Tracé de la droite de pseudo voigt pour différents temps de broyage

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. 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 diffractant 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.

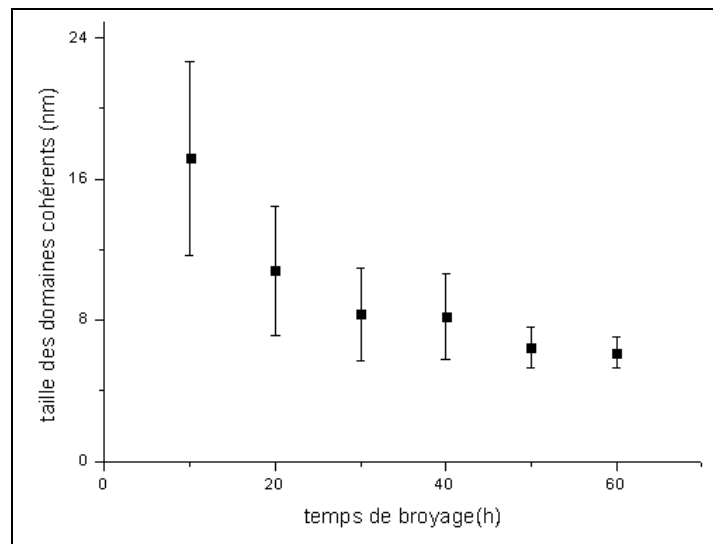


Figure III-11 : Évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage

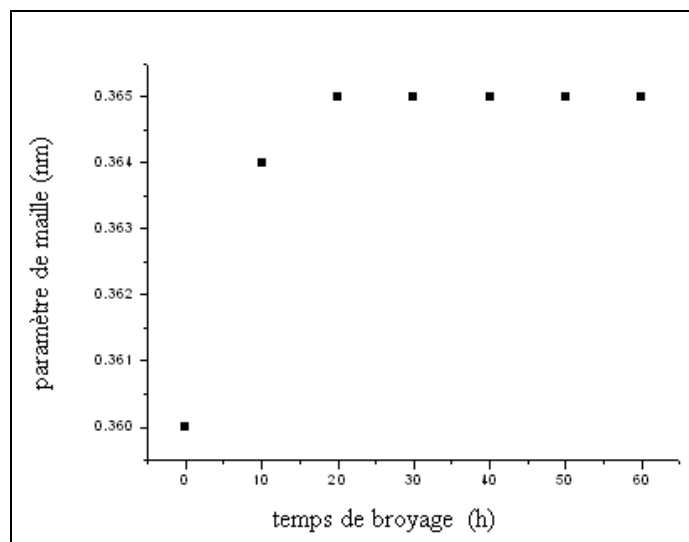
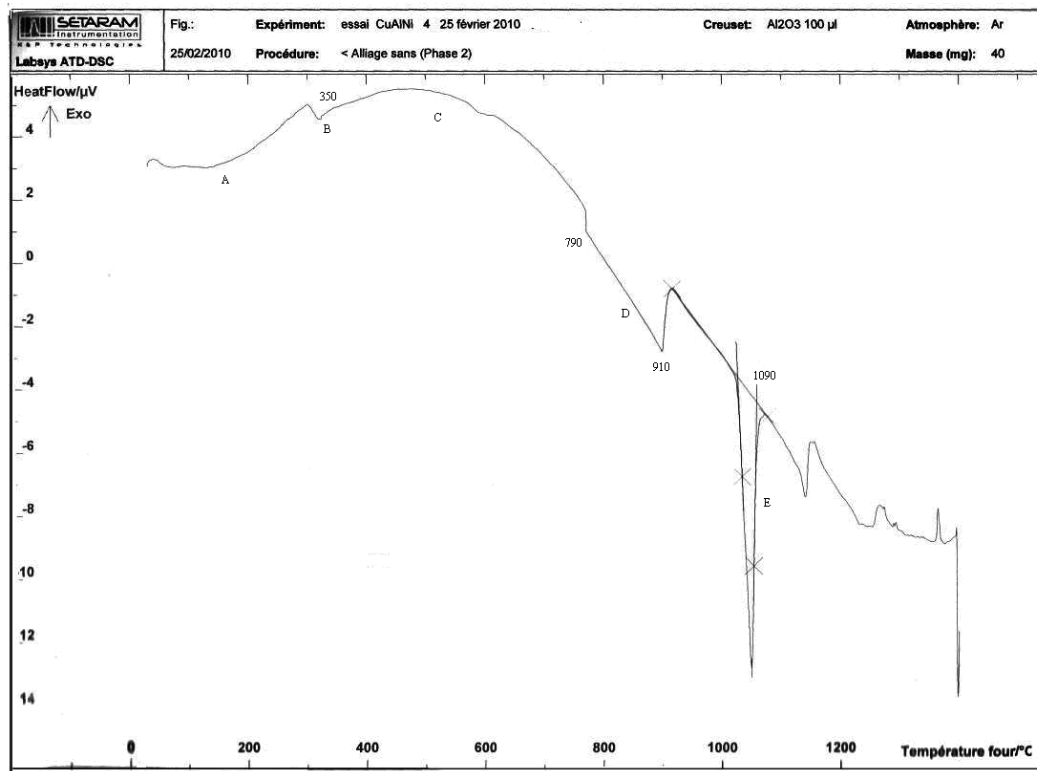


Figure III-12 : Évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

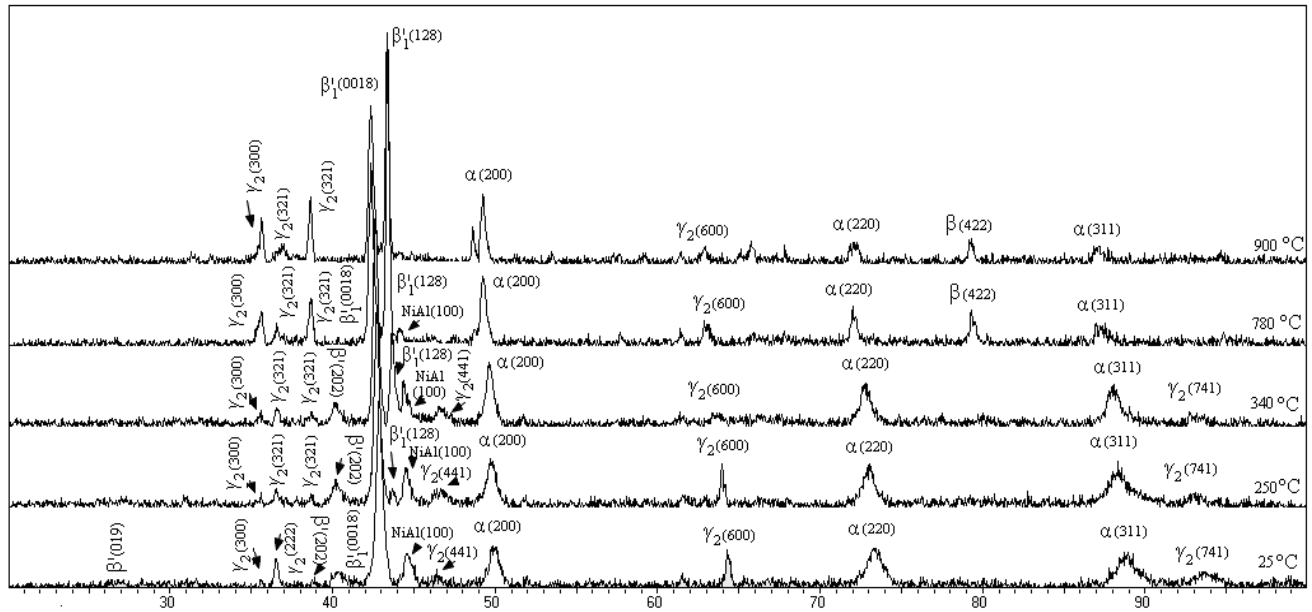
### III.3 Transformation de phases dans les alliages $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ de la poudre broyée

Le thermogramme de la poudre initiale obtenu nous a permis de voir les différentes évolutions Figure III-13.



**Figure III-13 : 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 proche de  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . 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  $\beta$  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).



**Figure III-14 : 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-14, 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  $\text{CuAlNi}$  à la température ambiante montre une phase stœchiométrique  $\text{Al}_x\text{Ni}_y$  qui diffracte suivant le plan (100). Présence également des phases d'équilibre  $\gamma_2\text{-CuAl}$  et  $\alpha$ . A la température 250 °C, il y'a existence d'un pic relatif à la phase  $\beta'_1$ .

En augmentant la température de recuit, L'intensité des pics de la phase  $\beta'_1$  augmente et leur largeur diminue, les pics de la phase  $\alpha$  s'affinent et se décalent vers les petits angles de diffraction et leurs intensités augmentes. 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  $\text{AlNi}$ , correspond donc avec la dissolution de ce type de précipité.

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

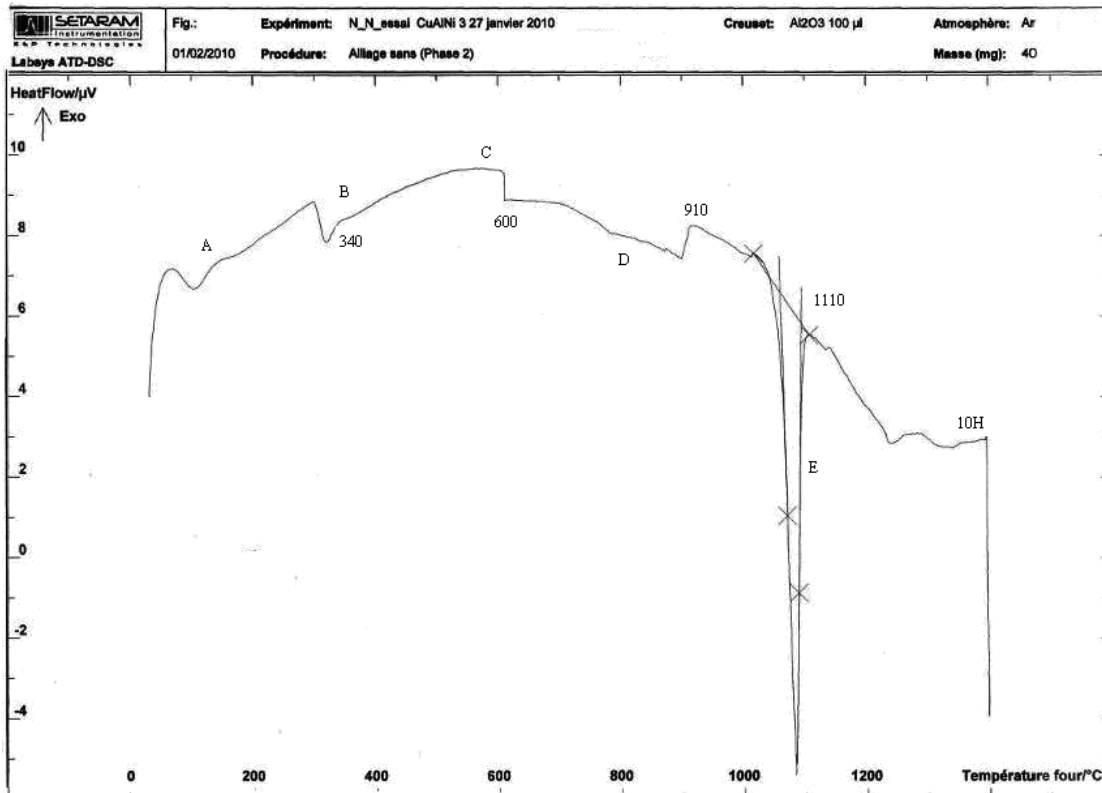
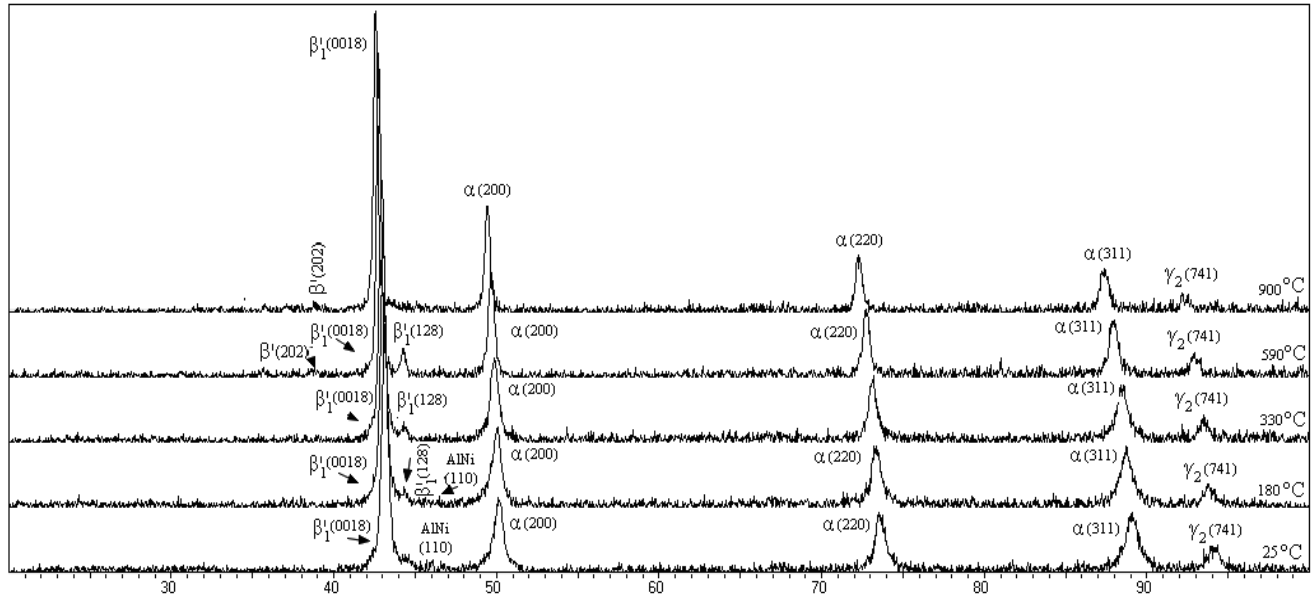


Figure III-15 : Thermogramme de chauffage après 10 h de broyage

Le comportement de la structure trempée de la poudre après 10h de broyage lors d'un chauffage lent (10 °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.

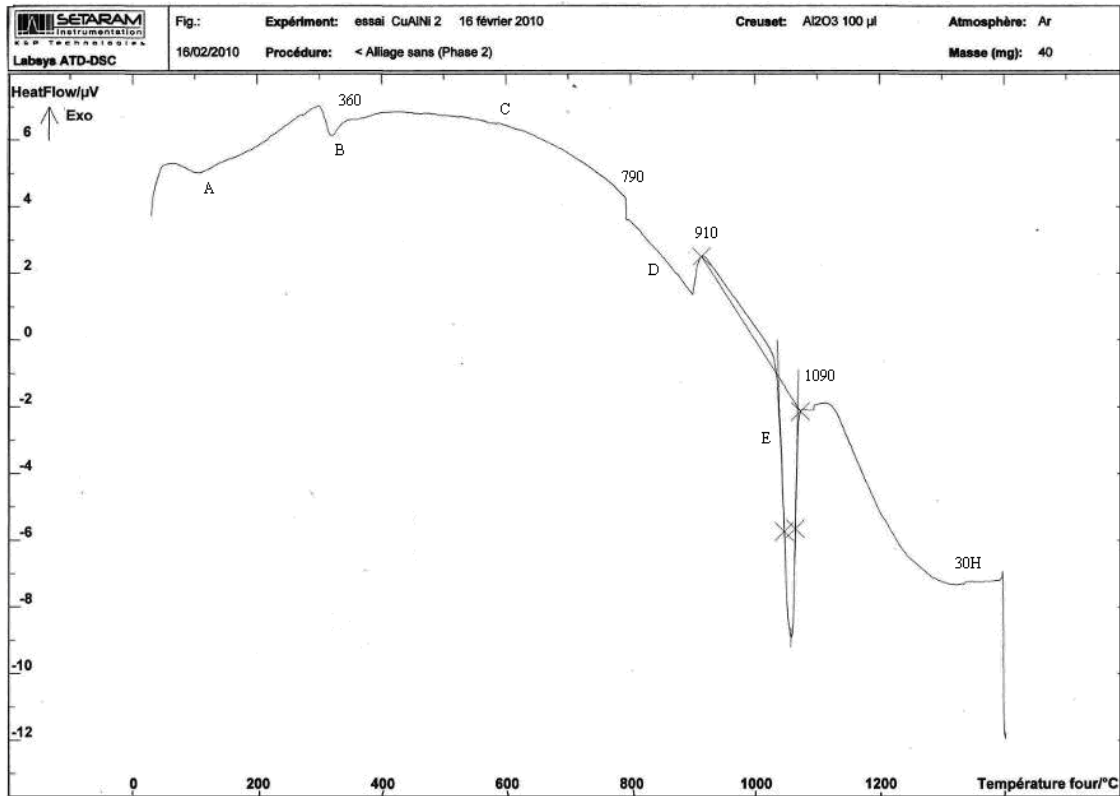
Le dernier stade (évolution E) on enregistre une transformation endothermique qui correspond à la fusion.



**Figure III-16 : 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-16, effectués au cours d'un chauffage de la température ambiante à 900 °C. Montrent les phases d'équilibre et hors équilibre formées suite aux recuits. 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  $\beta'_1$  de type 18R, qui diffracte suivant le plan (128).

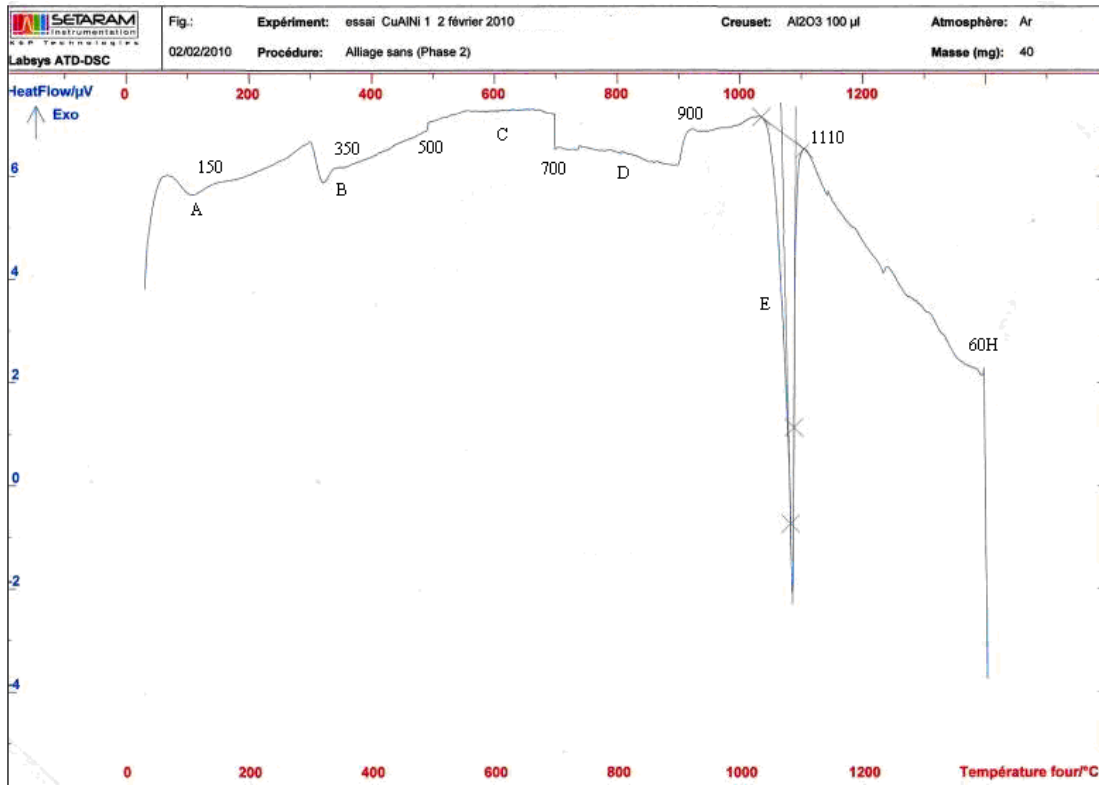
En augmentant la température de recuit à 590 °C l'intensité du pic  $\beta'_1$  augmente et présence de la phase  $\beta'$  de type 9R qui suit le plan (202). A la température 900 °C, les pics de la phase  $\alpha$  qui diffracte suivant les plans (200), (220) et (311) s'affinent et se déplacent vers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



**Figure III-17 : Thermogramme de chauffage après 30h de broyage**

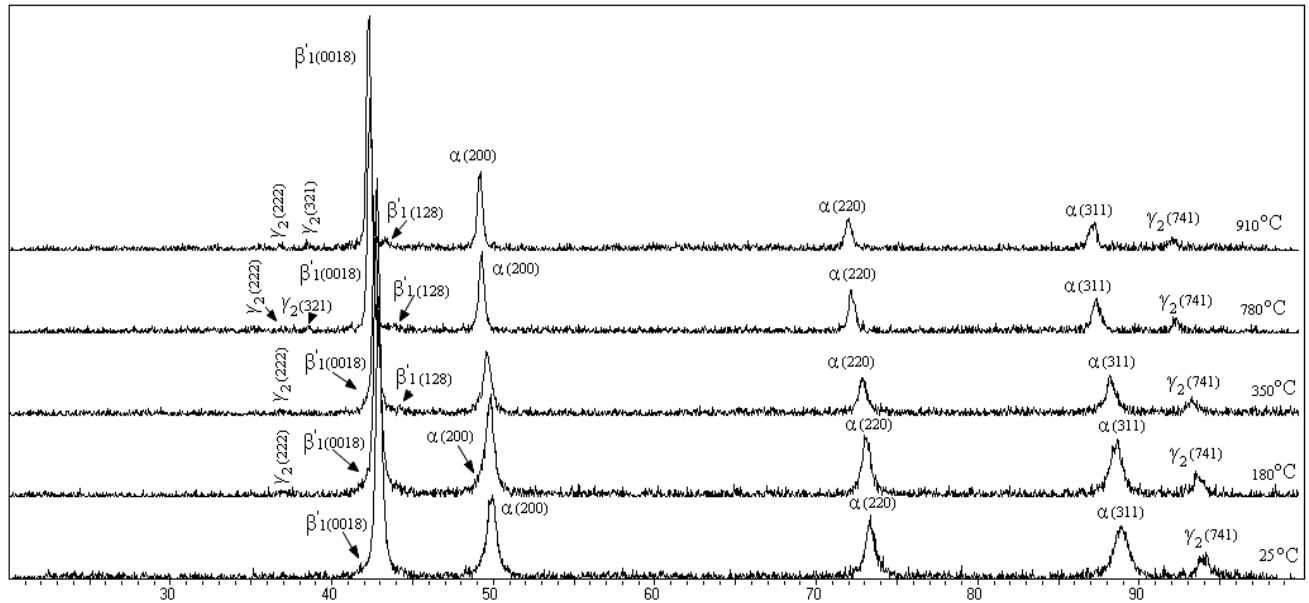
La courbe de flux de chaleur mesurée sur un échantillon  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ , après 30h de broyage chauffé à ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), présente deux évolutions endothermiques vers  $180^\circ\text{C}$  et  $360^\circ\text{C}$  caractéristiques aux transformations de la 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  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

Entre  $360^\circ\text{C}$  et  $790^\circ\text{C}$  apparait 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  $790^\circ\text{C}$  et prend fin vers  $910^\circ\text{C}$  associée à la redissolution du mélange obtenu ( $\alpha + \gamma_2$ ) pour donner la phase  $\beta$  stable à haute température. Entre  $1020^\circ\text{C}$  et  $1090^\circ\text{C}$  le Thermogramme de chauffage montre un pic endothermique, cette dernière évolution correspond à la fusion de l'échantillon.

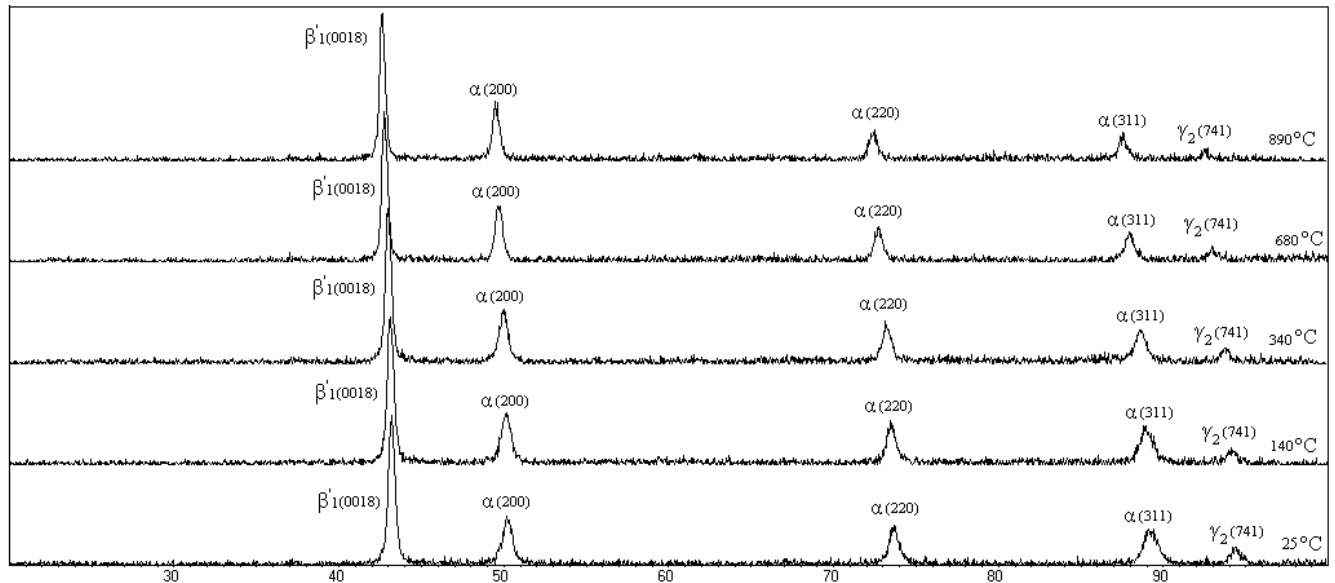


**Figure III-18 : Thermogramme de chauffage après 60h de broyage**

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-18. La courbe de flux montre un comportement assez similaire à celle obtenue à 10h de broyage, elle présente une évolution endothermique autours 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  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , 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  $\beta$  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-19 : 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**

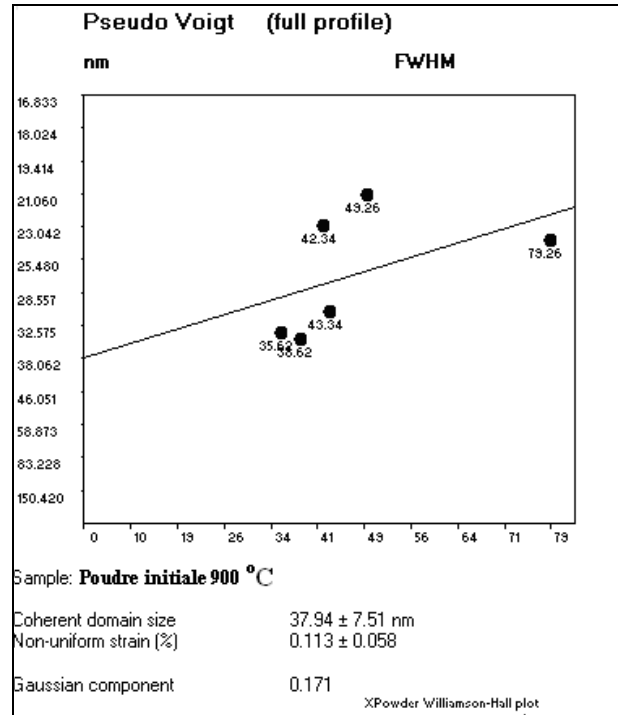
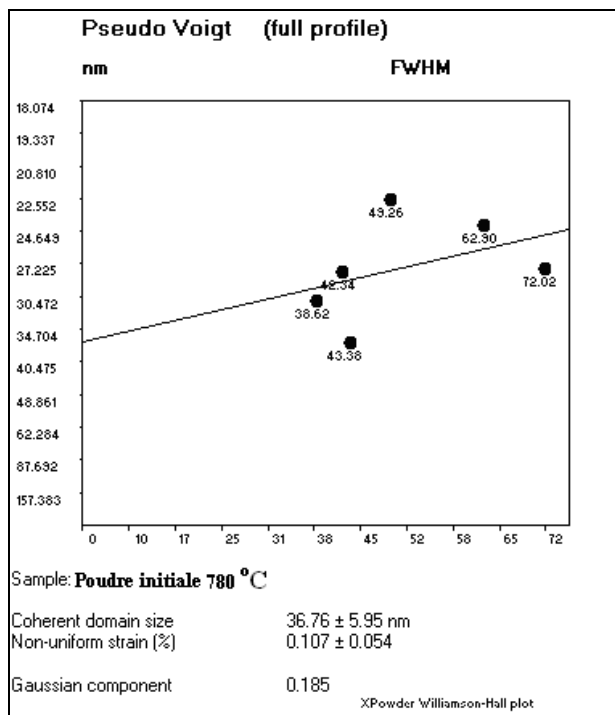
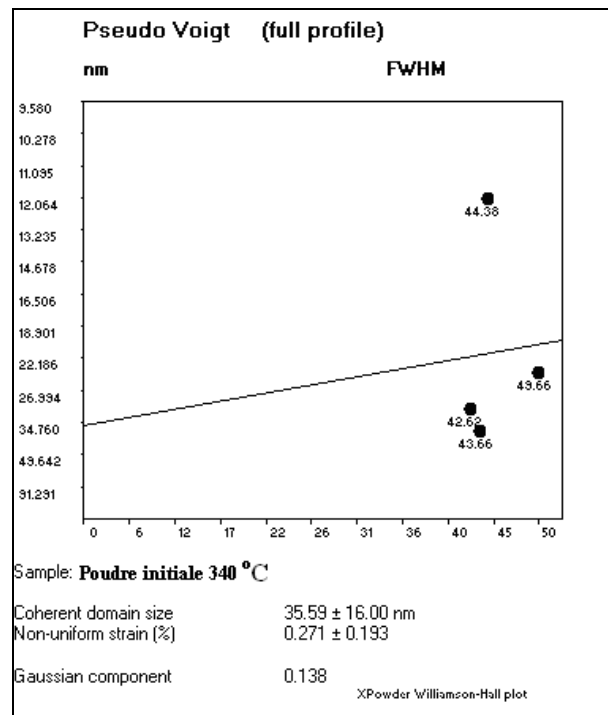
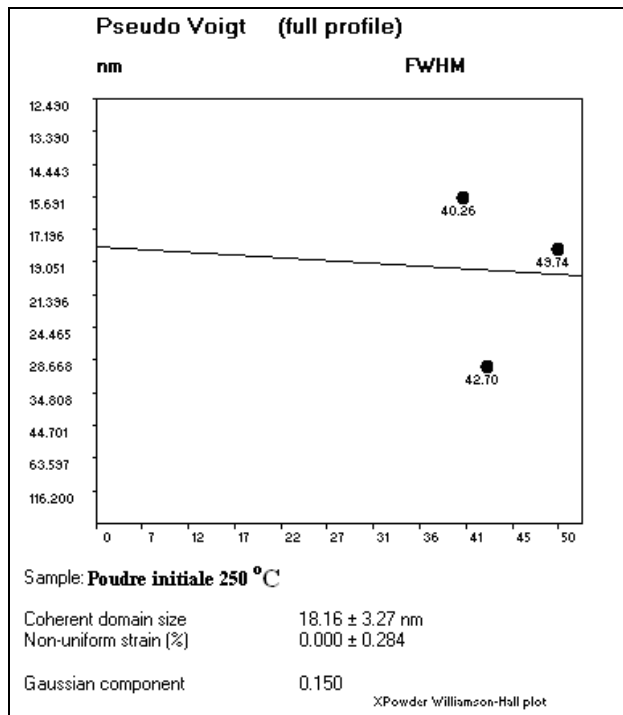


**Figure III-20 : Évolution des Diffractogrammes des rayons X de la poudre  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  broyée 60h en fonction de la température du recuit**

Dans le cas des poudres broyées 30 et 60h. Les figures III-19 et III-20 montrent les diffractogrammes Des rayons X des phases d'équilibre et hors équilibres formées suite au traitement de chauffage. On peut voir la présence de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\gamma_2$ . On peut voir également la présence de la phase hors équilibre  $\beta$ .

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- 21 : Tracé de la droite de pseudo Voigt pour la poudre initiale à différentes température de recuit**

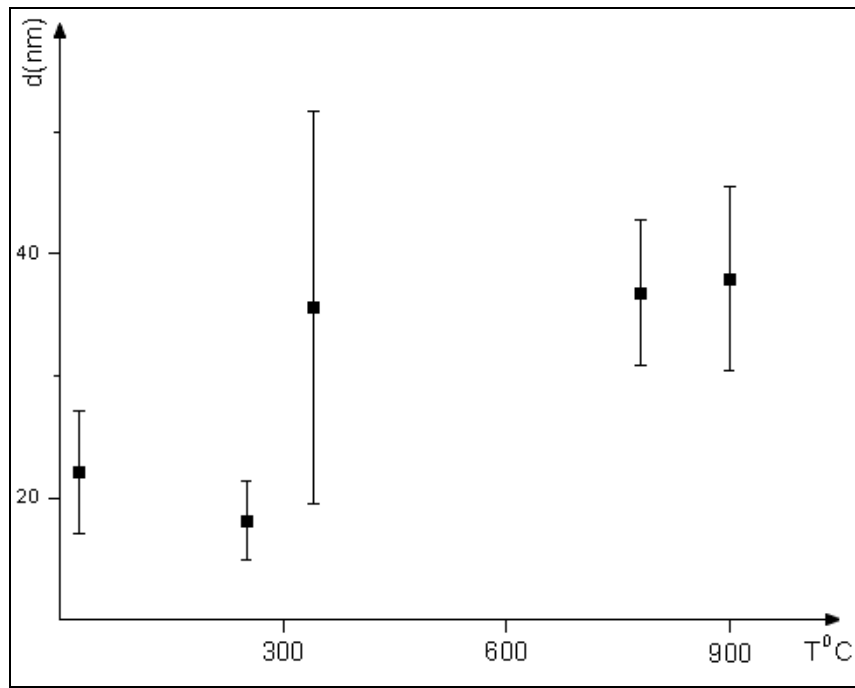
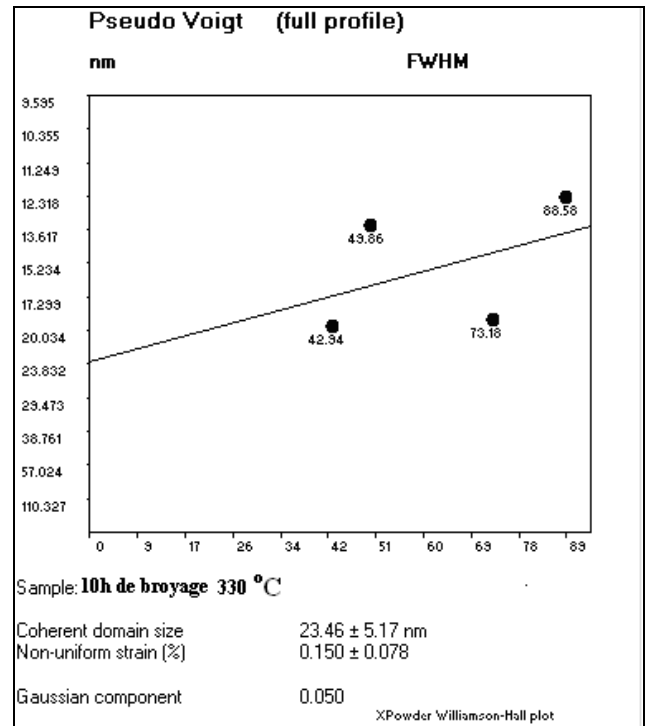
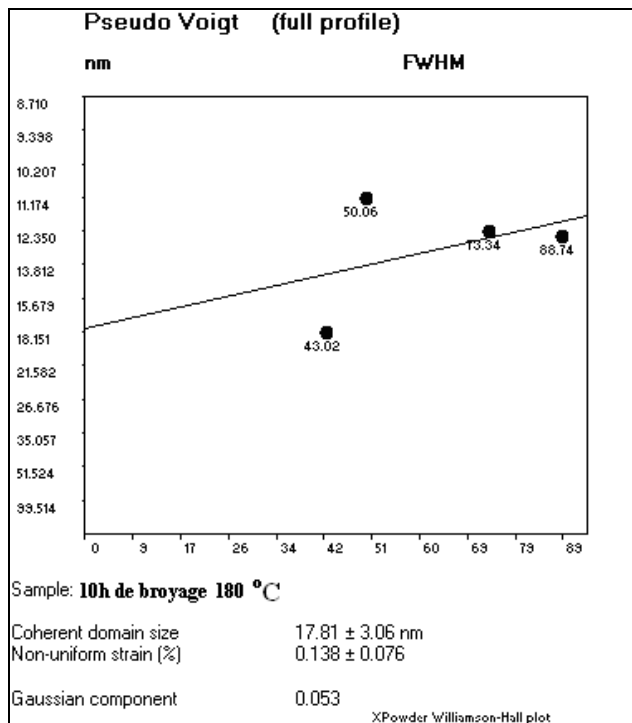


Figure III-22 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit pour la poudre initial



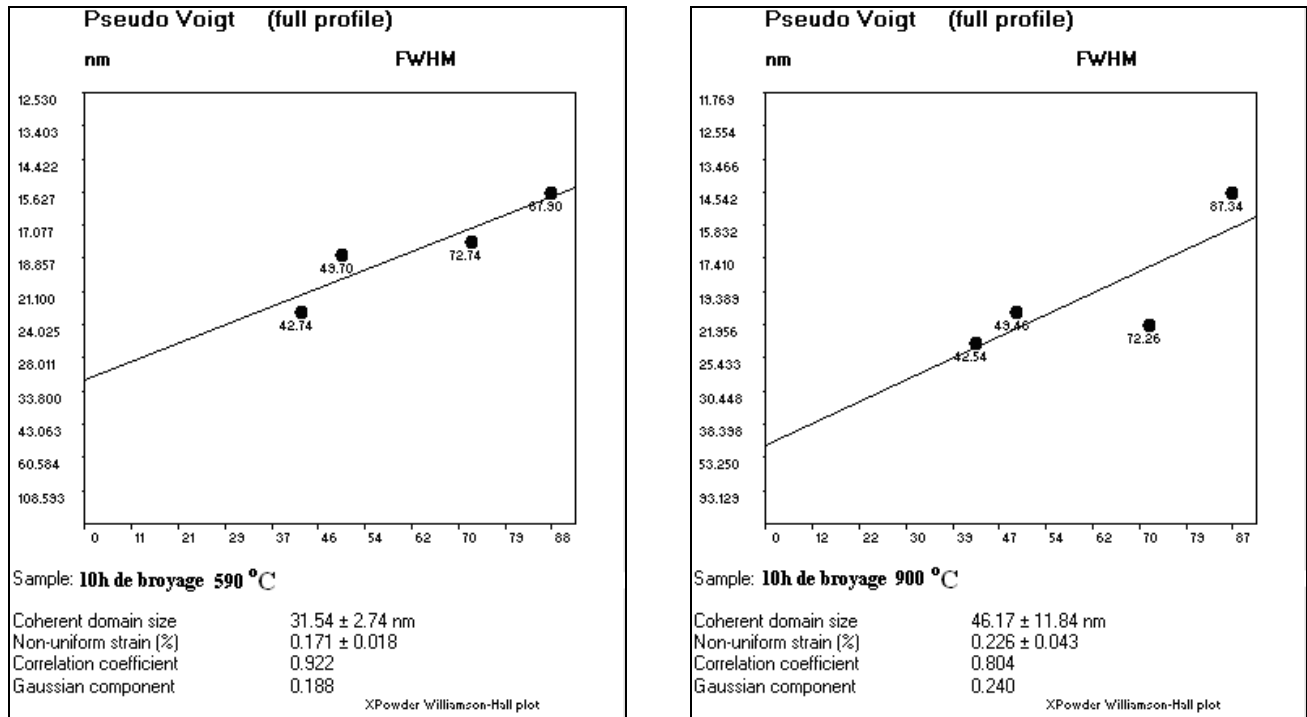


Figure III- 23 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 10h de broyage à différentes température de recuit

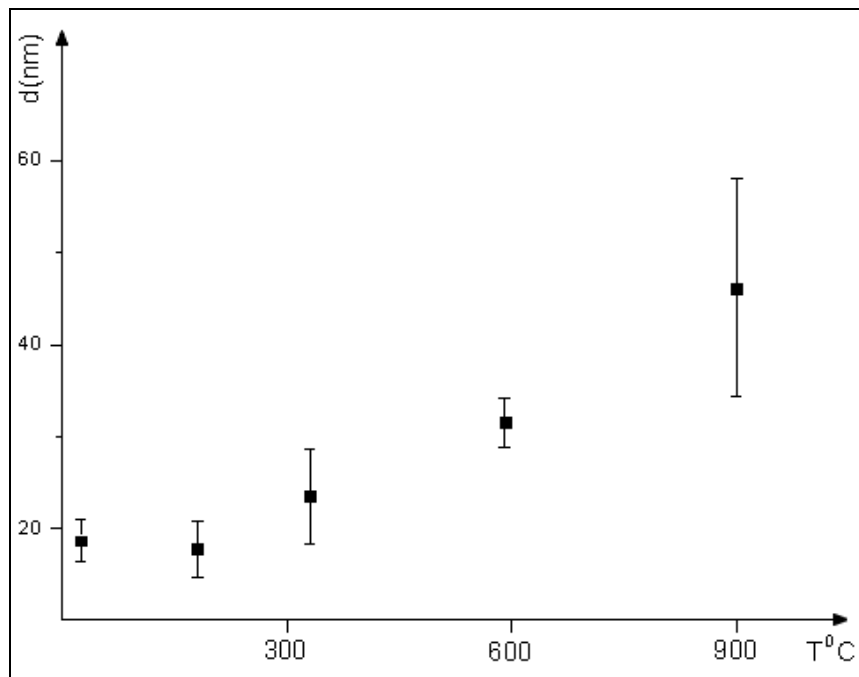
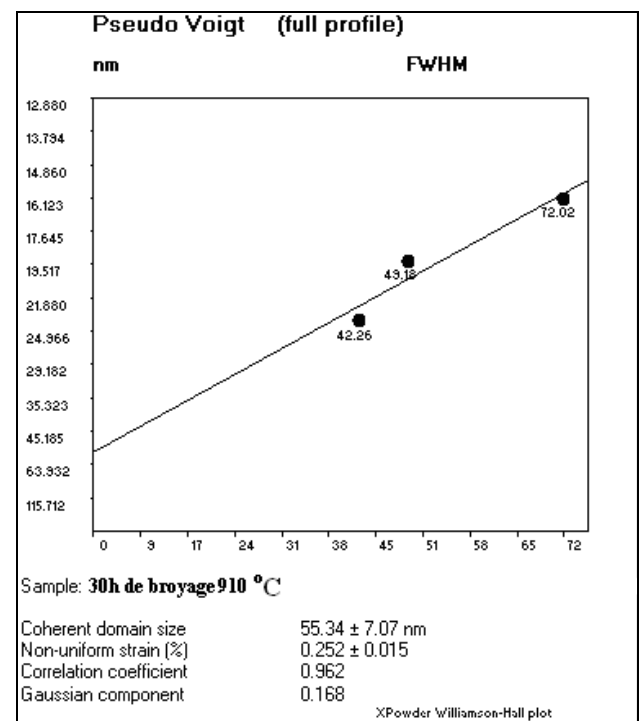
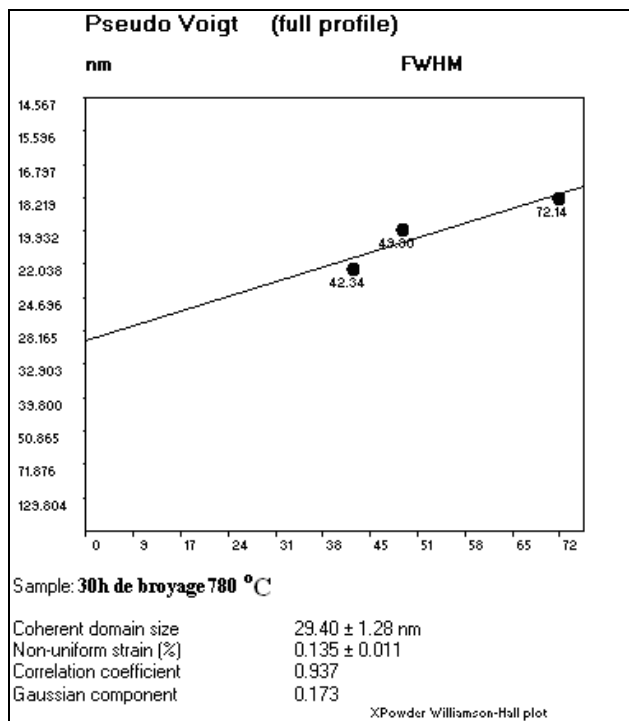
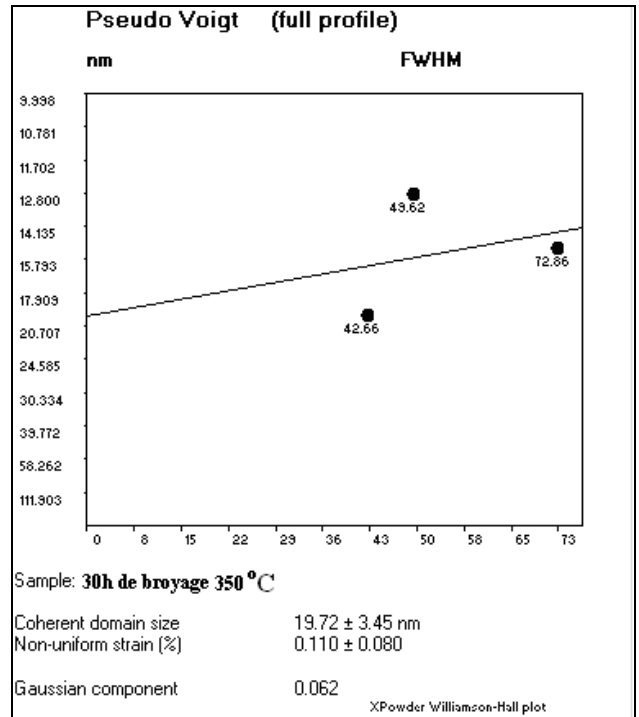
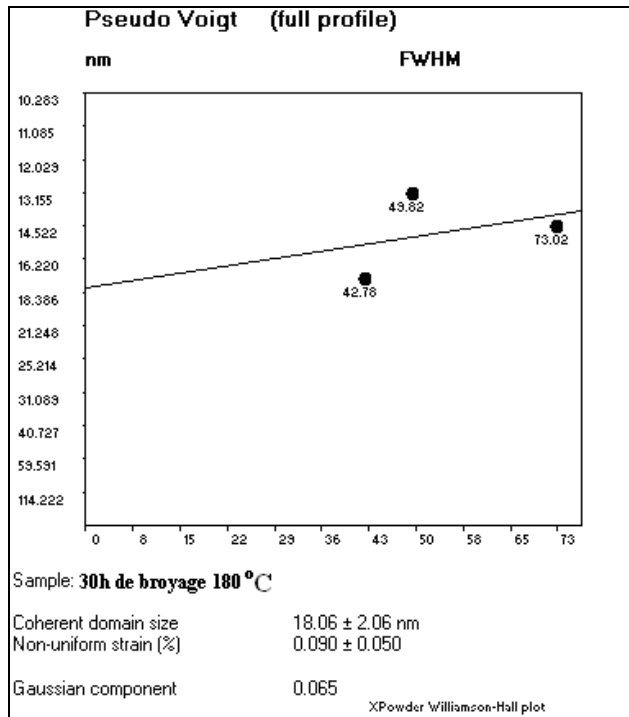


Figure III-24 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit après 10h de broyage



**Figure III- 25 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 30h de broyage à différentes température de recuit**

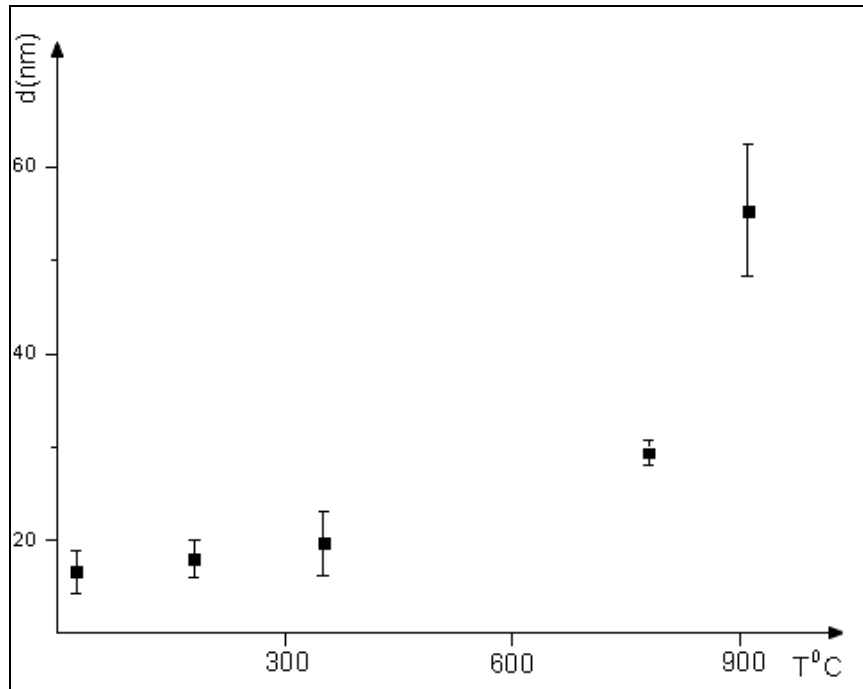
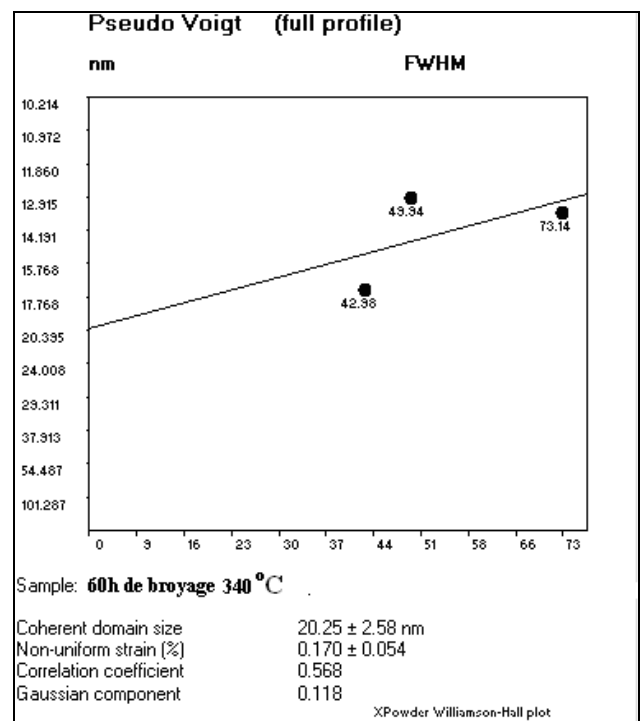
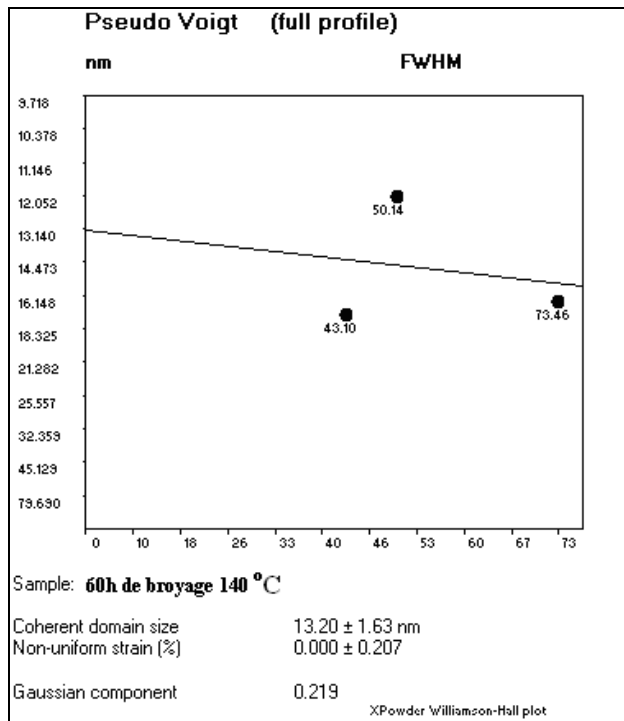


Figure III-26 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit après 30h de broyage



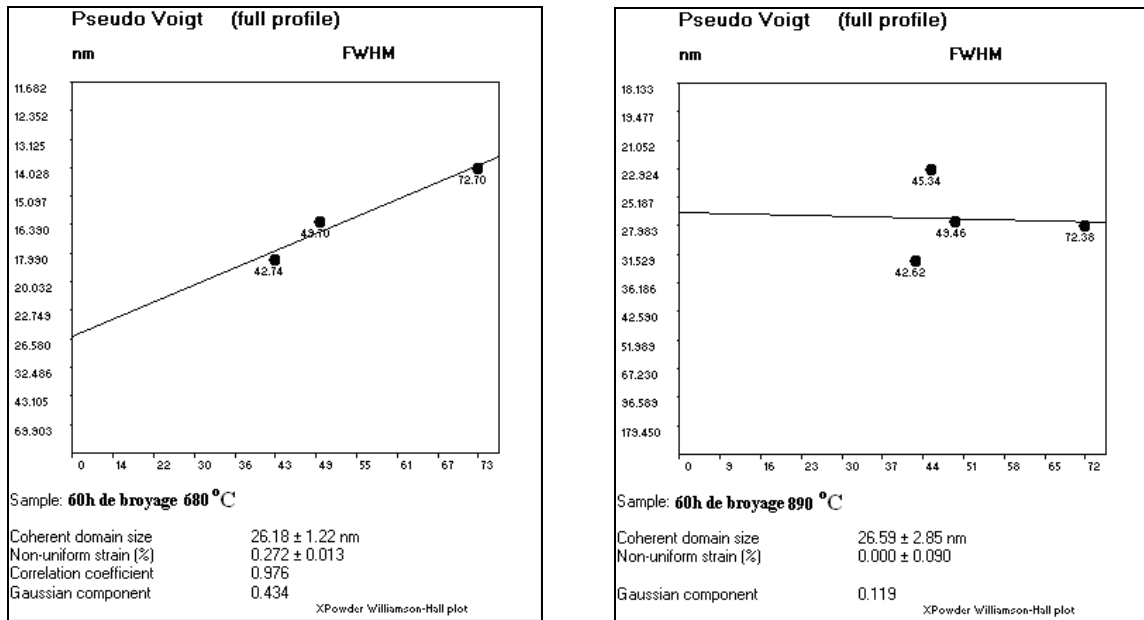


Figure III- 27 : Tracé de la droite de pseudo Voigt après 60h de broyage à différentes température de recuit

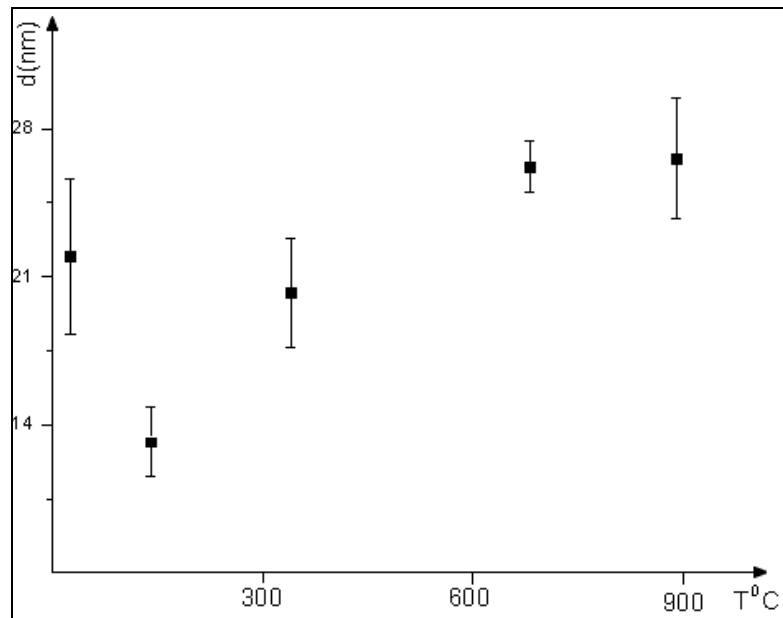
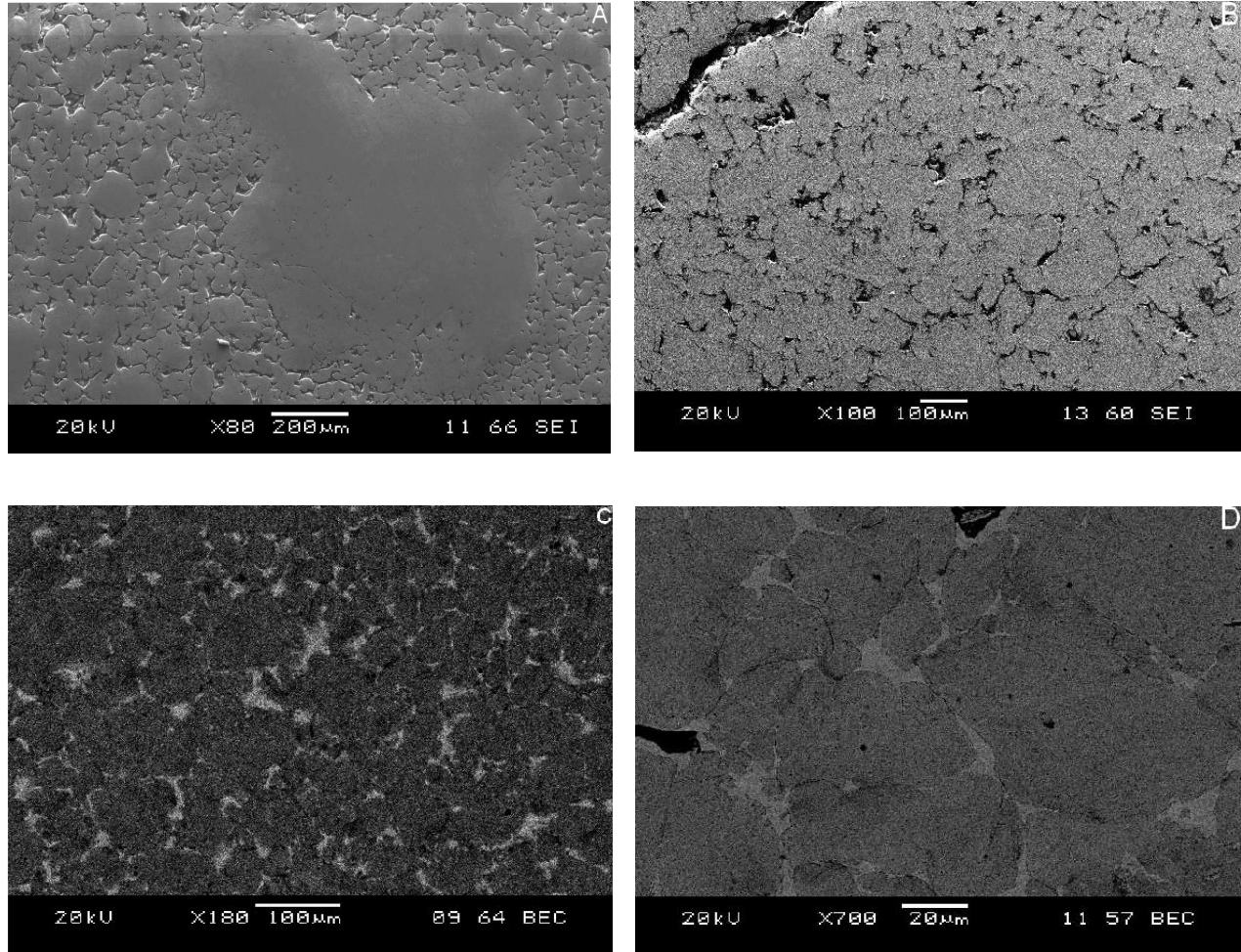


Figure III-28 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit après 60h de broyage

Sur les figures III-22, III-24, III-26. III-28, 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.

### III-4 Évolution microstructurale et mécanismes de densification au cours du frittage par SPS.

Le Spark plasma sintering étant un procédé générant de fortes interactions entre particules, nous allons observer l'évolution de la microstructure au cœur des particules. La Figure III-29 présente les microstructures des 4 échantillons (A 580 °C, B 650 °C, C 850 °C et D 1050 °C).



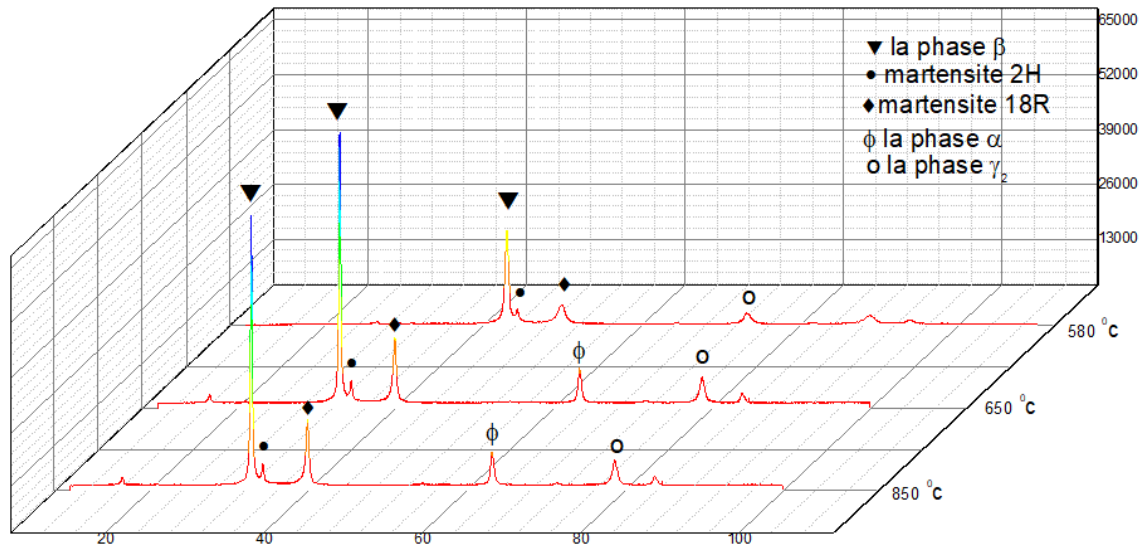
**Figure III 29 : Image MEB des échantillons frittés par SPS à des températures : (a) 580 °C; (b) 650 °C; (c) 850 °C; (d) 1050 °C.**

L'enquête MEB a confirmé qu'après la première étape du frittage, les particules ont été rassemblées hermétiquement, seuls le soudage et le réarrangement initiaux étaient apparus (Fig III-A). Après la deuxième étape de frittage, les particules ont été rassemblées étroitement et ont été déformées (Fig III-B). La microanalyse a révélé qu'après le frittage à 650 °C, une précipitation de phase est apparue dans les particules. La phase avec la composition proche de  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  a été trouvée dans tous les compacts sous forme de taches de taille microns grises (Fig III-C). La microanalyse EDS-X a révélé qu'après le frittage à 1050 °C, une précipitation de phase  $\alpha_2$  est apparue dans les particules (Fig III-D). La composition de la matrice est en Cu et enrichie en Al et Ni. Cette redistribution est causée par deux

mécanismes différents. De la formation de poudre par érosion et par étincelle : des particules de taille micrométrique provenant de la phase liquide et des particules de taille nanométrique provenant de la phase vapeur à travers la condensation.

### III-5 Évolution structurale de la poudre $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$ durant le frittage par SPS

Les modèles XRD de la Fig. 5 montrent que la poudre frittée contenait principalement les phase  $\beta$ , la martensite (2H) (18 R), la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma_2$ .



**Figure III-30 : 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 de frittage**

Après le frittage au plasma d'étincelles 650 °C, l'intensité des pics de la phase  $\beta$  a considérablement augmenté ; des pics de phase (18R) sont apparus en plus de ceux de martensite 2H ; des pics ont été trouvés après tout le programme de frittage. Ainsi, la décomposition eutectoïde du matériau a eu lieu pendant le frittage. En même temps, les intensités des pics des phases  $\alpha$  et  $\gamma_2$ , étaient faibles.

Ce résultat est bien corrélé avec l'analyse ATD, qui a été faite pour la poudre broyée, et est cohérent avec l'hypothèse concernant le début de la précipitation à 30 h de broyage. Dans le même temps, les pics ont été clairement observés dans les XRD à haute température de compact fritté à 390 °C, bien que la quantité maximale de cette phase soit attendue entre 500 et 600 °C. Une autre différence importante est que l'intensité des pics de la phase 18R augmente en fonction de la température de frittage avec un petit décalage vers les petits angles.

### III-6 La tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X a été réalisée à l'aide du nanotom-s phoenix a l'USTHB. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre et scannés dans les conditions données dans le tableau 1. Étant donné que les échantillons tel que frittés contient des caractéristiques beaucoup plus grandes avec des pores et une agglomération plus importante de particules, une résolution plus faible a été utilisé pour rapprocher le détecteur de l'échantillon et regrouper les pixels 2 x 4, considérée comme suffisante. L'avantage de regrouper les pixels pendant le processus de balayage est la quantité accrue de reflux reçu par le détecteur qui conduit à des temps de balayage plus courts. Le détecteur se compose de 2300 × 2300 pixels. Les images ont été reconstruites à l'aide d'un logiciel de reconstruction qui utilise un algorithme de rétroprojection filtré. Les volumes résultants ont ensuite été segmentés et analysés en Volume Graphics.

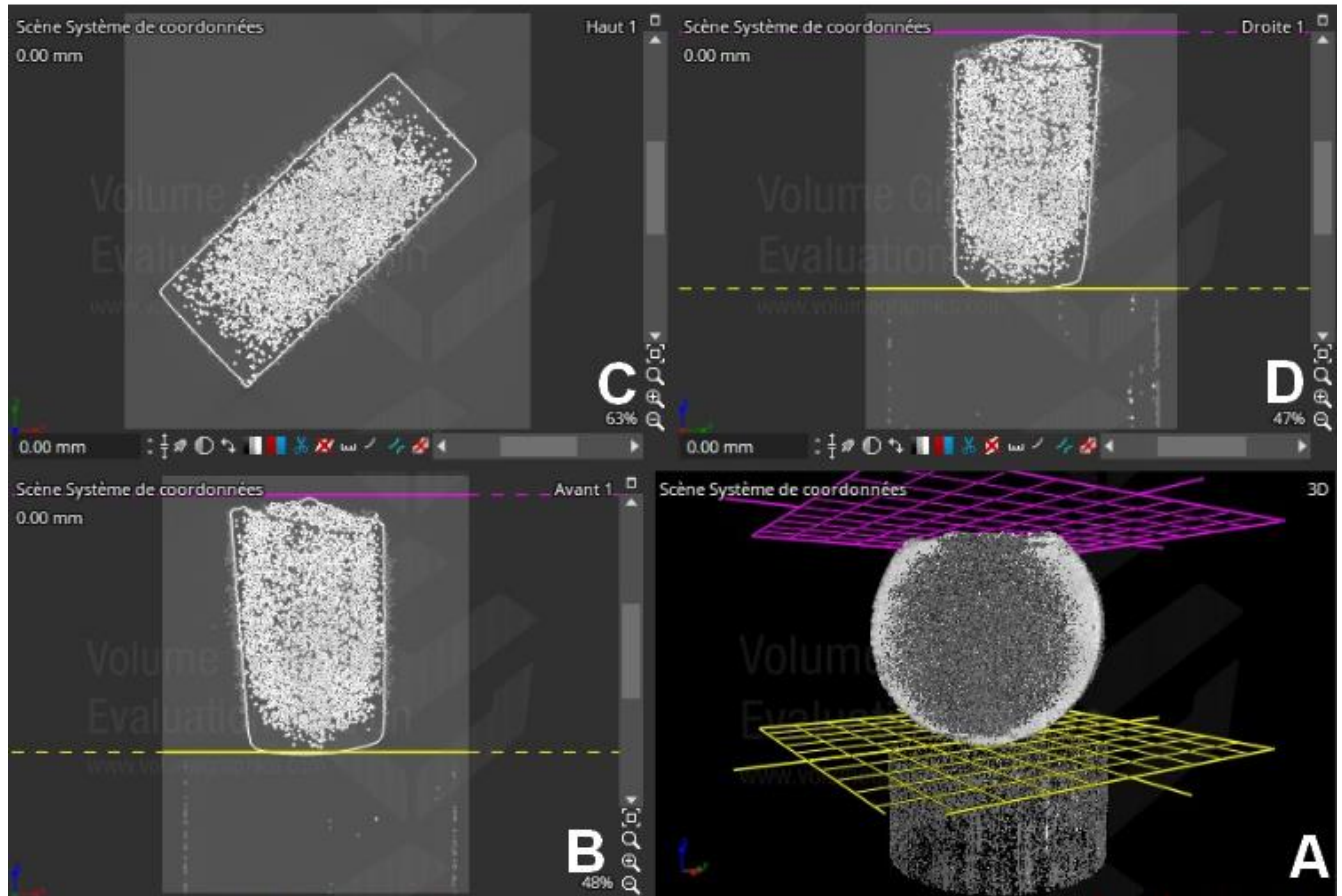
Tableau III- 1 paramètre numérique du tomographe a rayon x

	phoenix nanotom s	phoenix nanotom m
X-ray tube type	Proprietary open high-power nanofocus X-ray tube, optimized for long-term stability	
	Optional X-ray tube cooling	Internal X-ray tube cooling
Max. voltage / power	180kV / 20W	
Target	Tungsten on beryllium (optional tungsten on CVD diamond)	Tungsten on CVD diamond for up to 2 times faster data acquisition at the same high image quality level
	Transmission target type, rotatable for multiple use (other target materials, e.g. molybdenum on request)	
Filament	Tungsten hairpin, pre-adjusted plug-in cartridges for fast and easy exchange	
Geom. magnification (3D)	1.7 x - 250x	1.5 x - 300x
Detail detectability	Down to 200 nm (0.2 microns)	Down to 200 nm (0.2 microns)
Min. voxel size	Down to 500 nm (0.5 microns)	Down to 300 nm (0.3 microns)
Detector type	High-Contrast Detector HCD 120-50, 12 bit, 3 x virtual detector enlargement (max. 6,900 pixel detector width)	Temperature-stabilized high dynamic GE DXR, 14 bit, 1.5 x detector enlargement (max. 4,600 pixel detector width)
Pixels	2,300 x 2,300	3,072 x 2,400
Pixel size	50 µm	100 µm
Manipulation	Granite based 5-axes manipulator with vibration insulation, precision rotation table on air bearings	
Variable focus detector distance	from 200 mm to 500 mm	from 220 mm to 600 mm
Max. sample diameter	< 1 mm to 120 mm	< 1 mm to 240 mm
Max. sample height/weight	150 mm / 2 kg (4.4 lbs.)	250 mm / 3 kg (6.6 lbs.)
Sample travel length Y / Z	150 mm / 300 mm	250 mm / 400 mm
Rotation	0° - 360° x n	
System dimensions	1,630 mm x 1,432 mm x 740 mm (64.2" x 56.3" x 29.1")	1,980 mm x 1,600 mm x 925 mm (78" x 63" x 36.4")
System weight	Appr. 1,300 kg / 2,870 lbs.	Appr. 1,900 kg / 4,190 lbs.

L'étude numérique des échantillons est réalisée à l'aide du logiciel VG Studio MAX 3.4.2 (Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Allemagne).

La tomographie X haute résolution est une technique de caractérisation 3D par rayonnement X. Les essais réalisés sur un échantillon mis en œuvre au cours de cette étude permettent d'avoir un aperçu sur la sa structure tridimensionnelle, la porosité et la distribution de la taille des pores. Les reconstitutions

(a), (b) (c) et (d) de la figure III-31 représentent différentes vues et coupes de la reconstitution de l'échantillon analysé.



**Figure III-31 : Distribution spatiale de la porosité dans l'échantillon fritté par SPS à une températures 1050 °C A 60 H de broyage .**

Le tableau III-2 montrent le pourcentage et la répartition des porosités au sein de l'échantillon. Qualitativement, La porosité globale déterminée à partir des images en coupe et d'une image 3-D reconstruite est d'environ 5.82%.

Tableau III-2

$\Sigma$ Voxel	7537594	$\Sigma$ Zone Proj. (yz) (mm <sup>2</sup> )	905.00	Volume de matériau (mm <sup>3</sup> )	346.03
$\Sigma$ Volume (mm <sup>3</sup> )	21.40	$\Sigma$ Zone Proj. (xz) (mm <sup>2</sup> )	1008.29	Volume de défaut (mm <sup>3</sup> )	21.40
$\Sigma$ Surface (mm <sup>2</sup> )	5668.71	$\Sigma$ Zone Proj. (xy) (mm <sup>2</sup> )	985.22	Rapport défauts/volum total (%)	5.82

Sur les coupes de la Figure III-32 on caractérise la localisation des porosités au centre de l'échantillon, Les zones noires représentent un matériau dense tandis que les zones bleues sont des pores. La distribution de la taille des pores de la porosimétrie illustrée à la figure III-33 indique que la plupart des pores sont entre 0.03mm et 0.43mm de diamètre.

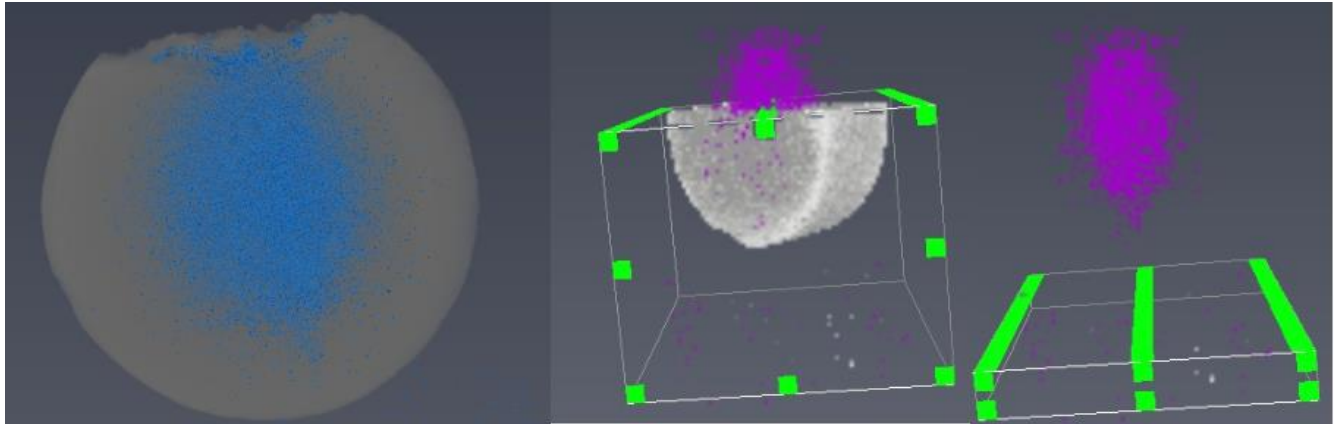


Figure III-32 : la localisation des porosités au centre de l'échantillon  $\text{Cu}_{84} \text{Al}_{12} \text{Ni}_4$

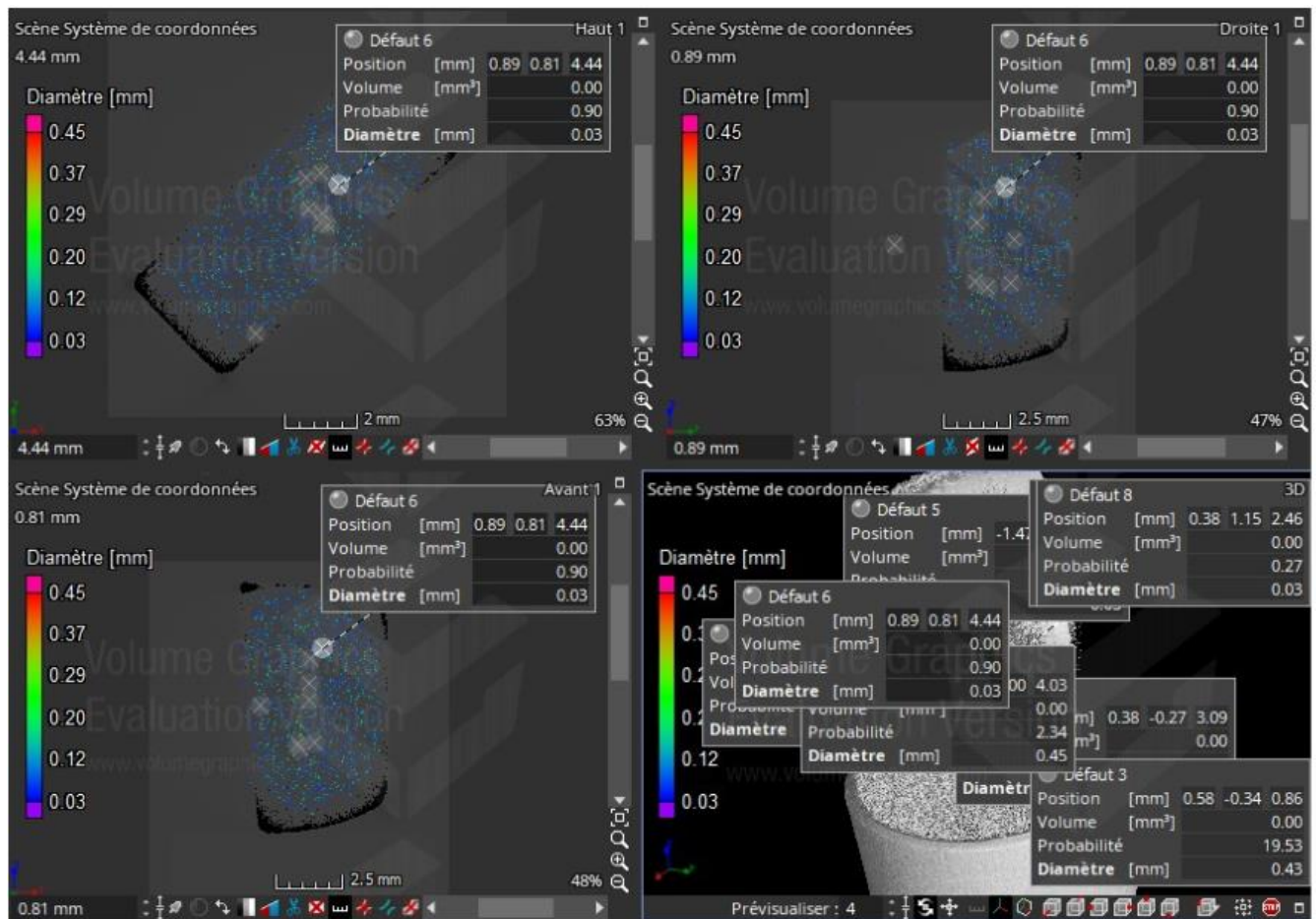
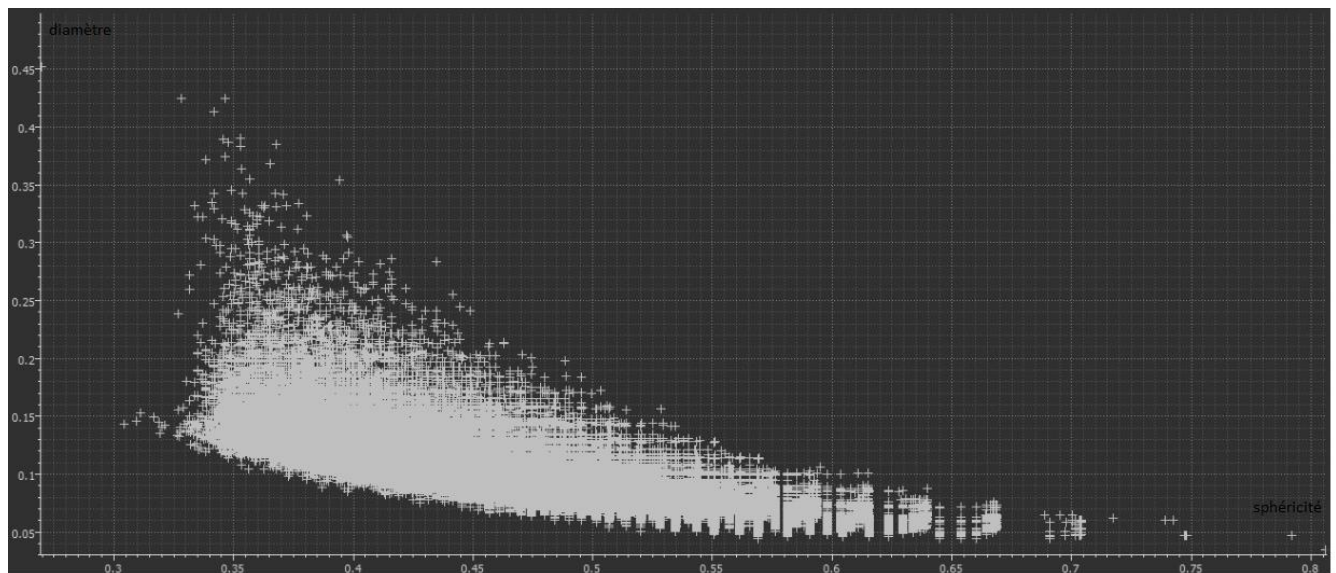


Figure III-33 : Images XCT reconstruites en 3D montrant la porosité (couleur bleue) dans  $\text{Cu}_{84} \text{Al}_{12} \text{Ni}_4$  fritté par SPS à une s températures 1050°C

La morphologie de chaque pore a été caractérisée en utilisant un calcul de sphéricité comme indiqué dans l'équation (III-1). Pour de tels calculs, les pores ayant un diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  ont été exclus pour éviter l'incertitude dans l'estimation de leur surface réelle.

$$\psi = \left( \frac{36\pi V_p^2}{A_p^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-1})$$

Où,  $\psi$  est la sphéricité du pore,  $V_p$  est le volume et  $A_p$  est la surface du pore correspondant. Pour une condition, où  $\psi = 1$  représente une sphère parfaite.



**Figure III-34 : Diamètre des pores en fonction de la sphéricité**

Les valeurs de sphéricité calculées en fonction de la taille des pores sont représentées sur la figure III-34. Les résultats montrent que la majorité des pores ne sont pas parfaitement proche de la forme sphérique car leurs valeurs de sphéricité sont inférieures à 0,50. Il ressort également de la figure III-34 que les pores plus petits avaient des valeurs de sphéricité plus élevées que les pores plus grands.

## CONCLUSION GENERALE

Le broyage à haute énergie provoque dans les matériaux des processus d'une grande complexité : cisaillement, fracture, collage... Il en résulte un matériau nanocristallin. Dans les alliages métalliques, les cristallites ont une structure (solution solide mono ou biphasée, alliage ordonné ou désordonné, cristal ou amorphe) qui dépend des conditions de broyage.

Le premier objectif de ce travail était l'élaboration d'alliage à mémoire de forme  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{12}\text{Ni}_4$  par mécanosynthèse. Le rapport masse de billes/masse de poudre est égal à 1 :15. Le temps de broyage est compris entre 10 et 60 heures.

Dans la première partie, nous avons caractérisé les échantillons obtenus par diffraction à rayons X, microscopie électronique à balayage, Analyse thermique différentiel (ATD). La seconde partie, concerne l'étude du frittage par Spark plasma sintering.

Il a été observé :

- La formation des alliages ternaire est possible après 30 heures de broyage, et ce, grâce à la miscibilité de l'aluminium et du Nickel dans le cuivre., Leur paramètre de maille atteint 0.36 nm après 60 heures de broyage.

- L'extension du temps de broyage jusqu'à 60 heures présente une taille de cristallite égale à 7 nm.

- L'étude de la microstructure des poudres a permis de mettre en évidence, les différentes étapes du mécanisme de formation des alliages Cu-Al-Ni. Premièrement, l'aluminium et le nickel s'agglomèrent dans les grains ductiles du cuivre. Dans une deuxième étape, la structure s'affine par un phénomène de fracture et soudure alors que la diffusion des éléments est favorisée jusqu'à obtention des alliages.

- Les résultats de la DRX, nous ont permis de vérifier 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 °C /min de la température ambiante à 1400 °C, à montrer 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  $\alpha$  qui se combine avec  $\gamma_2$  pour la formation de précipité d'équilibre ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ). 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  $\beta$  stable à haute température cette transformation est le produit d'une réaction  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ .

- L'analyse par tomographie aux rayons X montre que la majorité des pores ne sont pas parfaitement proche de la forme sphérique car leurs valeurs de sphéricité sont inférieures à 0,50. Il ressort également que les pores plus petits avaient des valeurs de sphéricité plus élevées que les pores plus grands avec une distribution hétérogène. La taille des pores est comprise entre 0.03mm et 0.43mm de diamètre.

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.

Approfondir l'étude sur les mécanismes de frittage SPS pour le Cu-Al-Ni dans un premier temps, par des observations MET des joints de grains des échantillons, notamment pour révéler leur structure.

Il est également à envisager de modifier les paramètres du frittage des matériaux : grains de matrice plus fins (Température °C, pression de frittage SPS)

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] T.W.Christian "deforming by moving interfaces" Metallurgical transactions 1982, V13A, pp 509 – 538.
- [3] Otsuka, K., Ren, X. - "Mechanism of martensite aging effects and news aspects" Materials Science and Engineering, 2001, vol. A312, p. 207-218.
- [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] E. Patoor, M. Berveiller, "Technologie des Alliages à Mémoire de Forme", Edition Hermès (1994)
- [6] 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
- [7] 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
- [8] V. Recarte, P.Sàez (R.B), M.L. Nò, J.Campo, S. Jean. "Nature de la précipitation dans un alliage hypo-eutectoïde de type Cu-Al-Ni" J, phys, IV 112, 605, 2003.
- [9] P. Landazâbal (J.I), V. Recarte, M.L. Nò, S. Jean. "Generation and relaxation of reactive stresses in Cu-Al-Ni shape-memory alloy" J, physica B350,e 1007, 2004.
- [10] Chakravorty D. and Giri A.K, "Nanomaterials", Chemistry of advanced Materials, V. 2 , (1994), pp 217-235.
- [11] Gleiter H., "Nanostructured Materials: State of the art and Perspectives" Nanostructured Materials, V. 6, n° 1, (1995), pp 03-14.
- [12] Schwarz R.B and Koch C.C, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", Applied Physics Letters, V. 49, n° 3, (1986), pp 146-148
- [13] Niihara K., Suzuki Y., "Strong Monolithic and Composite MoSi<sub>2</sub> Materials by Nanostructure Design", Materials Science Engineering: A, V.261, n° 1, (1999), pp 6-15.
- [14] H. Guérault " propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF<sub>3</sub> (M=Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique" Thèse de doctorat soutenue le 28 Janvier 2000 l'Université du Maine.

- [15] C.Suryanarayana « Mechanical alloying and milling », Marcel Dekker, 2004.
- [16] Menning M., Schmitt M. and Schmidt M., “Synthesis of Ag-Colloids in Sol-gel Derived SiO<sub>2</sub>-Coatings on Glass”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, V. 8, n° 1-3, (1997), pp 1035-1042.
- [17] Komarneni S., “Nanocomposites”, Journal Materials Chemistry, V. 2, n° 12, (1992), pp 1219-1230.
- [18] Doremus R.H, “Switchable rewritability of Ag-TiO nanocomposite films”, Journal Chemistry Physics, V. 42, (1965), pp 414-417.
- [19] Huang B.L and Lavernia E.J, “Materials synthesis by mechanical alloying”, Journal of Materials Synthesis and Processing, V.3, n° 1, (1995), pp 1-10.
- [20] Chatterjee A. and Chakravorty D., “Glass Metal Nanocomposites Synthesis by Metal Organic Route”, Journal of Physics: Applied Physics, V. 22, (1989), pp 1386-1392.
- [21] Abeles B., Sheng P., Coutts M.D and Arie Y., “Structural and Electrical properties of Granular Metal-Films”, Advantage Physics, V. 24, (1975), pp 407-461.
- [22] Fecht H.J, “Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition” Metallurgical Transactions, V. 9, n° 11, (1992), pp 125-130.
- [23] Ambrose T., Gavrin A. and Chien C.L, “Formation and Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Al using High-Energy Ball Milling”, Journal Magnetism and Magnetic Materials, V. 116, n° 3, (1992), pp L 311-L 314.
- [24] Dormann J.L, Djega-Mariadasso C. and Jove J., “Magnetic Structure of Fine Fe Particles Included in an Alumina Matrix”, Journal Magnetism and Magnetic Materials, V. 104, (1992), pp 1567-1568.
- [25] Murali S., “Assembling Nanoparticles and biomacromolecules Using Electrostatic interactions”, Pure Applications Chemistry, V. 74, n° 9, (2002), pp 1621-1630.
- [26] Bakker H., Zhou G.F and Yang H. “Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys”, Progress in Materials Science, V.39, (1995), pp 159-241.
- [27] C. Bréchnignac P. Houdy M. Lahmani “Nanomaterials and Nanochemistry” Springer-Verlag.
- [28] H.Nalwa, “Nanostructured Materials and Nanotechnology” Academic Press, 2002.
- [29] J.Peng “Determination of residual stresses in coating by pseudo-grazing incidence X-Ray diffraction method” thèse de doctorat ” soutenue le 10 juillet 2006, l’École nationale supérieure d’arts et Métiers.
- [30] T. Haure Couches multifonctionnelles par procédé de dépôt multitechnique” thèse de doctorat soutenue le 14 novembre 2003 l’Université de Limoges
- [31] A.Gaudon “Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silicezircone” thèse de doctorat » soutenue le 09 Décembre 2005, l’Université de Limoges.

- [32] Benjamin J.S, “Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying”, Metallurgical Transactions, V. 1, (1970), pp 2943-2951.
- [33] Takahashi T. and Hashimoto Y., “Preparation of NbC and TaC Dispersion Strengthened coppers by the application of Mechanical Alloying, Journal of the Japan of Metals, V.54, n° 1, (1990), pp 67-75.
- [34] Benjamin J.S, “Mechanical Alloying”, Scientific American, V. 234, n° 2, (1976), pp 40-48.
- [35] Kimura H., “Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling”, Solids State Phen., V. 8-9, (1989), pp 47-60.
- [36] Gaffet E , Bernard F., Niepce J.C, Charlot F., Gras C., Le Caër G., Guichard J.L, Delcroix P., Mocellin A. and Tillement O., “Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis”, Journal of Materials Chemistry, V. 9, (1999), pp 305- 314.
- [37] Michel D., Faudot F., Gaffet E. and Mazerolles L., “Elaboration d’Oxydes Céramiques par Voie Mécanochimique”, Powder Metallurgy Materials Featuring Specific Physical Properties Colloquium, Paris, (1992).
- [38] Li Feng., Ishihara K.N and Shingu P.H, “The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System”, Metallurgical Transformations A, V. 22 A, n° 12, (1991), pp 2849-2854.
- [39] Matteazzi P., Basset D. and Le Caer G., “Mechanosynthesis of Nanophase Materials, Nanostructured Materials”, V. 2, n° 3, (1993), pp 217-229.
- [40] Yan X., Bois N. and Cizeron G., “Parameters Controlling the Milling to the Production of Al-Cu-Mg-Si alloys (2224) by Mechanical Alloying”, Journal of Physics III, V 4, (1994), pp 1913-1928.
- [41] Gleiter H., “Materials With Ultrafine Microstructures: Retrospectives and Perspectives”, Nanostructure Materials, V. 1, n° 1, (1992), pp 1-19.
- [42] Schlump W. and Grewe H., “Nanocrystalline Material by Mechanical Alloying”, Technische Mitteilungen: Germany, V. 2, (1989), pp 69-72.
- [43] Palumbo G., Thorpe S.J and Aust K.T, “On the Contribution of Triple Junctions to the Structure and Properties of Nanocrystalline Materials”, Scripta Metallurgica, V. 24, n° 7, (1990), pp 1347-1350.
- [44] Hahn H., “Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides”, Nanostructured Materials, V. 2, (1993), pp 251-265.
- [45] Baudalet B., Languillaume J., Kapelski G. “Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Materials”, Engineering Materials, V. 97-98, (1995), pp 125-140.
- [46] Bakker H. and Di L.M, “Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling”, Materials Science, V. 88-90, (1992), pp 27-34.
- [46] Gaffet E., Abdallaoui M. and Malhouroux N., “Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings ”, Materials Transactions, V 36, n° 2, (1995), pp 198- 209.

- [48] Koch C.C, "Materials Synthesis by Mechanical Alloying", Review of Materials Science, V. 19, (1989), pp 121-143.
- [49] Osso D., "Elaboration de Nanocomposite Alumine-Métal (Fe, Cr, Ni) par Mécanosynthèse", Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux, Chapitre 1, (1995), pp 11-13.
- [50] Martin G. and Bellon P., "Non Equilibrium Phases Transitions in Intermettals", Metallurgical Science and Technology, V. 9, (1991), pp 61.
- [51] Thiessen K.P, "On The Origin of Increased Activity in Mecanochemistry of Solids", Journal de Chimie Physique, V. 63, (1986), pp 717-720.
- [52] Aikin B.J.M, Courtney TH. and Maurice D R., "Reaction Rates During Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering A, V. A 147, n° 2, (1991), pp 229-237.
- [53] Bhattacharya A.K and Arzt E., "Temperature Rise During Mechanical Alloying", Scripta Metallurgica, V. 27, n° 6, (1992), pp 749-754.
- [54] Schaffer G.B and McCormick P.G, "On the Kinetics of Mechanical Alloying", Metallurgical Transformations Transactions A, V. 23 A, (1992), pp 1285-1290.
- [55] Schaffer G.B and McCormick P.G, "Combustion Synthesis By Mechanical Alloying", Scripta Metallurgica, V. 23, (1989), pp 835-838.
- [56] Paradiso E., Iasonna A., Magini M., Martelli S. and Padella F., "On the Energy Transfer Mechanism in the Ball Milling Powder Processing", "Ordering and Disordering in Alloys", Ed. By A.R. Savari, (1992).
- [57] Gerasimov K.B, Gusev A.A, Ivanov E.Y and Boldyrev V.V, "The Mechanism of new phase formation during Mechanical Alloying", International Journal Mechanochemistry and Mechanical Alloying, V° 1, n° 4, (1994), pp 45-53.
- [58] Haringa J.L, Cook B.A and Beaudry B.J, "Effects of Vial Shape on the Rate of Mechanical Alloying in Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>, Journal of Materials Science, V. 27, n° 3, (1992), pp 801-804.
- [59] Gerasimov K.B, Gusev A.A, Ivanov E.Y and Boldyrev V.V, "The Mechanism of new phase formation during Mechanical Alloying", International Journal Mechanochemistry and Mechanical Alloying, V° 1, n° 4, (1994), pp 45-53.
- [60] Maurice D.R and Courtney T.H, "The Physics of Mechanical Alloying", Metallurgical Transactions A, V. 21A, n° 2, (1990), pp 289-303.
- [61] Mechakou K. et Mahdi Amel, "Etude de Nanocomposites Fe-Co, Elaboration et Etude Magnétique", Thèse d'Ingénieur en Aéronautique, Chapitre 1, (2005), pp 12-14
- [62] Métallurgie des poudres Didier Bouvard Lavoisier .2002 Paris

- [63] Benjamin J. S, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying” Metall. Trans. 1, 2943 (1970).
- [64] Schwarz R .B . et R . R. Petrich et C .K. Saw , J . Non-Crys. “Mechanical alloying in a planetary ball mill” Sol. 76, 281 (1986) .
- [65] Koch C .C., O.B . Cauvin, G. MacKamey et J .O. “Scrabrough, Preparation of amorphous Ni60Nb40 by mechanical alloying” App . Phys. Lett. 43, 1017 (1983).
- [66] Bakker H. et L.M. Di, Mat. Sci . For. 88-90, 27 (1992).
- [67] S. GALDEANO, “Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre” Thèse de Doctorat Université de paris 7– DENIS DIDEROT UFR DE PHYSIQUE 2001.
- [68] M. Abdellaoui, Thèse de doctorat, Université de paris juillet 1994.
- [69] Y.Chen, “Contribution a la physique du procede de mecanosynthese” Thèse de doctorat, université d’orsay 1992.
- [70] M. S El-Eskandarany “Mechanical alloying for advanced material” Noyes Publications, 2001.
- [71] C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling” Elsevier Science Ltd, 2001.
- [72] S.Desperz thèse de doctorat Soutenue le 9 juillet 2004 l’Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [73] Chen Y., Le Hazif R. and Martin G., “Influence of Milling Conditions on the Formation of Metastable Phases: The Crystal to Amorphous Transition”, Solid State Phenomena, V. 23/24, (1992), pp 271-284.
- [74] Wang K.Y, Shen T.D, Wang J.T and Quan M.X, “Amorphization Reaction During Mechanical Alloying: Influence of Milling Atmospheres”, Scripta Metallurgica et Materialia, V. 25, n° 10, (1991), pp 2227-2231.
- [75] Fecht H.J, Han G., Fu Z. and Johnson W.L, “Metastable Phase Formation in the Zr-Al Binary System Induced by Mechanical Alloying”, Journal of applied Physics, V. 67, n° 4, (1990), pp 1744 - 1748.
- [76] Calka A. and Radlinski A.P, “Formation of TiB<sub>2</sub> by Mechanical Alloying”, Journal of the Less-Common Metals, V. 161, n° 1, (1990), pp L23-L26.
- [77] Gilman P.S and Benjamin J.S, “Mechanical Alloying”, Annual Review of Materials Science, V. 13, (1983), pp 279-300.
- [78] Calka A. and Williams J.S, “Synthesis of nitrides by mechanical alloying”, Materials Science Forum, V. 88-90, (1992), pp 787-794.
- [79] Fultz B., Le-Caer G. and Matteazzi P., “Mechanical Alloying of Fe and V Powders Intermixing and Amorphous Phase Formation”, Journal of Materials Research, V.4, n° 6, (1989), pp 1450-1455.

- [80] Koch C.C, Cavin O.B, McKamey C.G and Scarbrough J.O, "Preparation of Amorphous Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by Mechanical Alloying", *Applied Physics Letters*, V. 43, n° 11, (1983), pp 1017-1019.
- [81] Burgio N., Iasonna A., Magini M., Martelli. S. and Padella. F., "Mechanical Alloying of the Fe-Zr System in different Milling Conditions", *Journal de Physique (France)*, V. 51, C 4, (1990), pp 265-271.
- [82] Yermakov A.E and Maykov VV., "Magnetic Properties of Rapidly-Quenched Ordering Alloys Based on Colt and Felt" , *Physics Metallurgica Metallographics ( USSR)*, V. 60, n° 4, (1985), pp 113-121.
- [83] Zdujic M.V, Kobayashi K.F and Shingu P.H, "Structural Changes During Mechanical Alloying of Elemental Al and Mo Powders", *Journal of Materials Science*, V. 26, n° 20, (1991), pp 5502-5508.
- [84] Suzuki T.S and Nagumo H., "Mechanochemical Reaction of Ti-Al with Hydrocarbon During Mechanical Alloying", *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 27, (1992), pp 1413- 1418.
- [85] Gaffet E., Yousfi L., "Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball Milling", *Materials Sciences*, V. 88-90, (1992), pp 51-58.
- [86] Davis R.M, McDermott B. and Koch C.C, "Mechanical Alloying of Brittle Materials", *Metallurgical Transactions A*, V. 19 A, n° 12, (1988), pp 2867-2874.
- [87] Bruning R. and Samwer K., "The Mixing of Iron and Cobalt During Mechanical Alloying", *Journal of Applied Physics*, V. 72, n° 7, (1992), pp 2978-2983.
- [88] L.Reyes russi "Synthesis and characterization of mechanically alloyed Al/Al<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> composites" Master of science in mechanical engineering » University of Puerto Rico, 2007.
- [89] C. Bréchnignac P. Houdy M. Lahmani "Nanomaterials and Nanochemistry" Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [99] Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A. and Cao, G. (2009). "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 63(4–6): 127-287.
- [100] Groza, J.R. and Zavaliangos, A. (2000). "Sintering activation by external electrical field." *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 287(2): 171-177. [117] Fantozzi, G., Le Gallet, S., Niepce, JC. (2009). *Science & Technologies céramiques*, EDP Sciences.
- [101] G. Cizeron, I.d.c. "Le frittage sous son aspect physico-chimique Extrait de l'industrie céramique".
- [102] ENSCI, É.N.S.d.C.I. (1968). "Définition du frittage proposée lors d'une série de conférences, Sévre".
- [103] Larousse, L.G. (1971-1976)
- [104] R. M. German (1996). "Sintering theory and practice". W. sons,

- [105] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process": II. Modeling of current and temperature distribution, *Mat. Sci. Eng.*, A394 (2005) 139-148.
- [106] Y. Xiong, Z. Y. Fu, H. Wang, Y. C. Wang, Q. J. Zhang, "Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF<sub>2</sub> additive", *Mat. Sci. Eng.*, B123 (2005) 57-62.
- [107] <http://pnf2.dr14.cnrs.fr>
- [108] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasmasintering/synthesis process": II. Modeling of current and temperature distribution, *Mat. Sci. Eng.*, A 394 (2005) 139-148.
- [109] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process": I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Mat. Sci. Eng.*, A394 (2005) 132-138.
- [110] Tokita, M. (1999). "Trends in advanced SPS systems and FGM technology". International Symposium on Functionally Graded Materials, Tokyo.
- [111] Tokita, M. (1993). "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology Functionally Gradient Materials and Unique Synthetic Processing Methods from Next Generation of Powder Technology" *Journal of the Society of Powder Technology* 30: p. 790-804.
- [112] Yanagisawa, O., Hatayama, K., Matsugi, K., "Recent research on spark sintering proces" (1994). *Materia Japan* 33(12): 1489-1496.
- [113] Hulbert, D.M., Anders, A., Andersson, J., Lavernia, E.J. and Mukherjee, A.K. (2009). "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering." *Scripta Materialia* 60(10): 835-838.
- [114] <http://www.scm-sps.com>
- [115] D. Liu, Y. Xiong, T. Topping, Y. Zhou, C. Haines, J. Paras, D. Martin, D. Kapoor, J. Schoenung and E. Lavernia (2012). "Spark Plasma Sintering of Cryomilled Nanocrystalline Al Alloy" - Part II: "Influence of Processing Conditions on Densification and Properties", *Metallurgical and Materials Transactions A* 43: 340-350.
- [116] M. Nygren and Z. Shen (2003). "On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering", *Solid State Sciences* 5(1): 125-131.
- [117] Z. Razavi Hesabi, H. R. Hafizpour and A. Simchi (2007). "An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling", *Materials Science and Engineering: A* 454-455(0): 89-98.
- [118] D. Liu, Y. Xiong, T. Topping, Y. Zhou, C. Haines, J. Paras, D. Kapoor, J. Schoenung and E. Lavernia (2012). "Spark Plasma Sintering of Cryomilled Nanocrystalline Al Alloy" - Part II:

- "Influence of Processing Conditions on Densification and Properties", Metallurgical and Materials Transactions A 43: 340-350.
- [119] S. Diouf, C. Menapace and A. Molinari (2012a). "Study of effect of particle size on densification of copper during spark plasma sintering", Powder Metallurgy 55(3): 228-234.
- [120] S. Diouf and A. Molinari (2012b). "Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure", Powder Technology 221(0): 220-227.
- [121] Gao, L., Hong, J. S., Torre, S. (2000). "Bending strength and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics densified by spark plasma sintering". Journal of the European Ceramic Society 20(12): 2149-2152.
- [122] Minier, L. (2008). "Influence du frittage « flash » sur l'obtention de nanostructures dans des systèmes métalliques et céramiques", Université de Bourgogne.
- [123] Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J., Van der Biest, O. (2005). "Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering". Acta Materialia 53(16): 4379-4388.
- [124] Anselmi-Tamburini, U., Gennari, S., Garay, J.E. and Munir, Z.A. (2005). "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process" - II. Modeling of current and temperature distributions." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing" 394(1-2): 139-148.
- [125] Williams, B.M., Zavaliangos, A., Cho, K.C. and Dowling, R.J. (2006). "Modeling of electric current assisted sintering for the production of bulk nanocrystalline tungsten". Sixth international conference on tungsten, refractory and hardmetals, Orlando.
- [126] X. Song, X. Liu and J. Zhang (2006). "Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering". Journal of the American Ceramic Society 89: 494 - 500.
- [127] S. Nowak, L. Perrière, L. Dembinski, S. Tusseau-Nenez and Y. Champion (2011). "Approach of the spark plasma sintering mechanism in Zr<sub>57</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub> metallic glass". Journal of Alloys and Compounds 509(3): 1011-1019.
- [128] Y. Xiong, D. Liu, Y. Li, B. Zheng, C. Haines, J. Paras, D. Martin, D. Kapoor, E. Lavernia and J. Schoenung (2012). ""Spark Plasma Sintering of Cryomilled Nanocrystalline Al Alloy - Part I: "Microstructure Evolution" Metallurgical and Materials Transactions A 43: 327-339.
- [129] Kondo, N., Hyuga, H., Hotta, M. and Kita, H. (2011). "Semi-homogeneous joining of silicon nitride with a silicon nitride powder insert." Journal of the Ceramic Society of Japan 119(1388): 322-324.
- [130] Morita, K., Hiraga, K., Kim, B.N., Yoshida, H. and Sakka, Y. (2005). "Synthesis of dense nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel composite." Scripta Materialia 53(9): 1007-1012.

- [131] Orru, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A. and Cao, G.C. (2009). "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering." *Materials Science & Engineering R-Reports* 63(4-6): 127-287.
- [131] Kirchner, R. (2008). "Production Systems for the Powder Metallurgy and Ceramics Industry." *Cfi/Ber. DKG* 85, E19.
- [133] Estournès, C. (2006). "Mise en forme des matériaux par frittage flash", *Les techniques de l'Ingénieur*.
- [134] Groza, J.R.Z., A. (2003). "Nanostructured bulk solids by field activated sintering." *Review Advance Materials Science Vol 5*: pp. 24-33.
- [135] Omori, M. (2000). "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)." *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 287(2): 183-188.
- [136] Paris, S., Gaffet, E., Bernard, F. and Munir, Z.A. (2004). "Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides." *Scripta Materialia* 50(5): 691-696.
- [137] Cabouro, G., Reinfried, N., Gaffet, E., Grin, Y., Chevalier, S. and Bernard, F. (2007). "Spark Plasma Sintering à partir de poudres mécaniquement activées : compréhension des transitions de phase au cours d'un frittage réactif". *Matériaux et Technologies*.
- [138] Fantozzi, G., Le Gallet, S., Niepce, J.C. (2009). *Science & Technologies céramiques*, EDP Sciences.
- [139] Chaim, R., Shen, Z.J. and Nygren, M. (2004). "Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering." *Journal of Materials Research* 19(9): 2527-2531.
- [140] Morita, K., Kim, B.N., Yoshida, H. and Hiraga, K. (2009). "Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Polycrystal." *Journal of the American Ceramic Society* 92(6): 1208-1216.
- [141] Bonnefont, G., Fantozzi, G., Trombert, S. and Bonneau, L. (2012). "Fine-grained transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders." *Ceramics International* 38: 131-140.
- [142] R. Lardé, "Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co: corrélation microstructure-comportements magnétiques- propriétés magnéto-résistives " thèse de doctorat Université de Rouen, Mai 2005
- [143] C. Kittel, Ed. (1998). *Physique du solide*, Dunod.
- [144] Williamson G.K. et Hall W.H. " X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram " *Acta. Met.*, 1 (1953) 22

- [145] Williamson G. K., Hall W.H. "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram". Acta Metallurgica, **1**, 22 (1953)
- [146] G. Caglioti A. Paoletti F.P.Ricci "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction". Nuclear Instruments, **3**, 223 (1958)
- [147] Muller Ch "Transition Ordre-Désordre et conductivité anionique dans les composés Bi<sub>4</sub>(V<sub>1-x</sub>Mex)<sub>2</sub>O<sub>11-δ</sub>, Me = Co, Fe. ", Thèse, Université J. Fourier -Grenoble 1, (1996)
- [148] J. B. Thomlimson W., Cox D. E "Synchrotron X-ray powder diffraction Hastings" J. Appl. Cryst., **17**, 85 (1984)
- [149] Quasebart, K., Sprechsaal 49 (1916)
- [150] Tool, A. Q., Eichlin, C. C., J. Opt. Soc. Am. 4 (1920) 340; J. Opt. Soc. Am. 8 (1924) 419.
- [151] Rouquerol, J., Boivinnet, P., Differential thermal analysis (Academic Press) 2 (1972) 23.
- [152] Computed tomography. "Non destructive testing of fiber-reinforced plastic composites", Ed John Summerscales Ed, Elsevier Applied Science, (1990)
- [153] "Methods of in-situ saturation determination during core test involving multiphase flow", Petroleum recovery Institute, report 1981-6. (1981)
- [154] "Christensen's physics of diagnostic radiology", Lea and Febiger, London. Demetriou D.M., Hanan C.J., Ve
- [155] "Optimisation of microfocus X-ray computer tomography for geological research with special emphasis on coal components (macerals) and fractures (cleats) characterization", PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven. 2001
- [156] "Quatitative anlysis of reservoir rocks by microfocus X-ray computerised tomography", Sedimentary Geology Vol. 132, pp25-36. 2000
- [157] "Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery : applications to the geosciences", Coputers & Geoscinecs Vol. 27, pp 381-400. 2001
- [158] "X-ray Tomography in Materials Science", Hermes, Paris. 2000
- [159] "Quatitative anlysis of reservoir rocks by microfocus X-ray computerised tomography", Sedimentary Geology Vol. 132, pp25-36. 2000
- [160] La tomographie, Hermes, Paris.2002
- [161] "State of the art report on geotechnical X-ray CT research at Kumamoto University, X-ray CT for geomaterials", Solis, Concrete, Rocks – Otani & Obara (eds) Balkema.2004.