

N° d'ordre : 155

Année 2011

**Ecole doctorale "Science pour l'ingénieur et Microtechniques"  
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en  
Sciences pour l'Ingénieur

Option : Matériaux

Par

**Saoussen TRIA**

**Elaboration par mécanosynthèse et caractérisation d'alliages à mémoire de  
forme NiTi : Application microsystemes**

Soutenance publique le 17 février 2011

### **Rapporteurs**

Monsieur Frédéric BERNARD, Professeur, Université de Bourgogne, Dijon

Monsieur Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de recherches au CNRS, Université Paul Sabatier,  
Toulouse

### **Examineurs**

Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des  
Microtechniques, Besançon

Monsieur Hanlin LIAO, Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Monsieur Omar ELKEDIM, Maître de Conférences HDR, Directeur de thèse, Université de  
Technologie de Belfort-Montbéliard

Monsieur Rabah HAMZAOUI, Docteur, Ecole Spéciale des Travaux Publics, du bâtiment et  
de l'industrie, Paris

## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département Micro Nano Sciences et Systèmes (MN2S) de l'Institut de Franche Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique-Sciences et Technologies (FEMTO-ST) sous la direction de Omar EL-KEDIM, que je tiens à remercier pour son accueil et pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet de thèse. Son soutien et ses conseils avisés m'ont été d'une grande utilité pour mener à bien mon projet scientifique. Merci encore pour toutes ses discussions fructueuses qui ont enrichies mon rapport de thèse. Je suis également très reconnaissante de son appui pour l'obtention d'un demi-poste d'ATER.

Mes remerciements vont à la région de Franche-Comté pour le financement de mon travail de thèse.

Je suis honorée par la présence de Monsieur Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Toulouse, dans mon jury de thèse. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'en être le rapporteur.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Frédéric BERNARD, Professeur à l'Université de Bourgogne, qui, outre le fait d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse, à contribuer à ce travail en effectuant des mesures de diffraction de rayons X sur les poudres broyées.

Je remercie vivement Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma gratitude à Messieurs Hanlin LIAO, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) et Rabah HAMZAOUI, Docteur à l'Ecole Spéciale des Travaux Publics du Bâtiment et de l'Industrie (ESTP) Cachan, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse. Merci Hanlin LIAO pour l'élaboration du revêtement NiTi par Cold Spray. Merci également Rabah HAMZAOUI de m'avoir initiée à la méthode de Williamson-Hall.

Je remercie particulièrement Madame Fatima-Zohra BENTAYEB, Professeur à l'Université de Annaba pour m'avoir initiée au programme d'affinement Maud, pour son aide précieuse et pour les discussions scientifiques fructueuses que nous avons eues lors de mon séjour à Annaba et qui m'ont permis d'enrichir mon manuscrit. Sa gentillesse et sa disponibilité m'ont aussi été d'un grand soutien lors des moments les plus difficiles « ton sourire restera gravé dans ma tête ». Merci de m'avoir suivie depuis mes premiers pas dans la recherche. J'ai énormément appris grâce à toi et je te dois beaucoup. Merci encore.

Ce travail de thèse n'aurait jamais pu être réalisé sans l'aide précieuse de nombreuses aux quelles je tiens à exprimer toute ma reconnaissance :

- Monsieur Rémi CHASSAGNON, Ingénieur de Recherche à l'Université de Bourgogne, pour son aide dans les observations et analyses par Microscope Electronique en Transmission (MET).
- Madame Nadine MILLOT, Professeure à l'Université de Bourgogne, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences en MET.
- Monsieur Jean-Yves RAUCH, Ingénieur de Recherche au département MN2S, pour sa gentillesse, sa bonne humeur, sa disponibilité et pour son aide pour les mesures XPS sur mes échantillons.
- Monsieur Djamel MIROUD, pour la prise des micrographies du Microscopie Electronique à balayage (MEB) des poudres broyées.
- Monsieur Olivier RAPAUD, Enseignant Chercheur au LERMPS, pour sa patience et de son aide pour la caractérisation du revêtement et du dépôt par MEB, par micro-analyse (EDS) et par diffraction de rayons X.
- Monsieur Christophe ROUSSELOT, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour la réalisation des couches minces.
- Monsieur Jean-Michel PECQUEUR, technicien du département Génie-Mécanique et Conception, pour son assistance technique.

Je n'oublie pas de remercier mon collègue thésard Liwu ZHANG pour les articles qu'il m'a fournis et qui m'ont été fort utiles dans mon travail de thèse.

Je tiens à remercier mes amis Samira, Jing, Dandan, Rafik, Xueping, Winya, Laurent, Camélia, Sabrina, Wafa, Marie-Jo, Danielle, Salim, Wassila et plus particulièrement Xueping GUO pour l'élaboration du revêtement et pour tous les échanges d'idées que nous avons eues, malgré le problème de langue rencontrés. Il m'a appris à me familiariser avec le procédé Cold Spray.

Je remercie affectueusement mes parents pour leur amour, leur soutien, leurs encouragements permanents et pour m'avoir poussée à aller de l'avant. Je leur dois en grande partie ce que je suis aujourd'hui. Merci papa pour tes explications et les discussions fructueuses concernant les propriétés mécaniques des métaux. Merci à mes deux sœurs Sihem

et Mouna et à mon frère Mohamed El Hadi qui m'ont toujours soutenue et entourée de leur tendresses.

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
<i>Chapitre 1 Généralités sur les alliages à mémoire de forme</i> .....	<i>5</i>
<b>1.1 Transformations allotropiques des éléments purs</b> .....	<b>5</b>
1.1.1 Nickel .....	5
1.1.2 Titane.....	5
<b>1.2 Diagramme d'équilibre du système Ni-Ti</b> .....	<b>6</b>
<b>1.3 Présentation des alliages à mémoire de forme</b> .....	<b>8</b>
1.3.1 Transformation martensitique.....	11
1.3.2 Thermodynamique de la transformation martensitique .....	13
1.3.3 Effet de la composition sur la température de transformation martensitique.....	15
<b>1.4 Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme</b> .....	<b>16</b>
1.4.1 Effets mémoire de forme simple et doubles sens.....	16
1.4.2 Effets pseudoélasticité et caoutchoutique .....	17
1.4.3 Effet d'amortissement .....	19
<b>1.5 Elaboration des alliages à mémoire de forme</b> .....	<b>19</b>
<b>1.6 Applications des alliages à mémoire de forme</b> .....	<b>20</b>
<b>1.7 Revue bibliographique sur l'élaboration des alliages Ni-Ti</b> .....	<b>21</b>
1.7.1 Synthèse d'alliages amorphes .....	21
a) Influence de la température de broyage .....	22
b) Influence de l'atmosphère de broyage .....	23
1.7.2 Synthèse de l'intermétallique NiTi.....	23
1.7.2.1 Mécanosynthèse.....	23
1.7.2.2 Atomisation et hydratation-déshydratation .....	24
1.7.2.3 Frittage.....	25
1.7.2.4 Extrusion activée mécaniquement.....	27
1.7.2.5 Frittage flash (SPS).....	27
1.7.2.6 Procédé SHS (combustion auto-entretenue) .....	29

1.7.2.7	Elaboration de l'intermétallique NiTi par projection.....	30
1.7.3	Etude de la porosité de l'alliage NiTi.....	33
	<b>Références.....</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation.....</b>		<b>42</b>
<b>2.1</b>	<b>Méthodes d'élaboration.....</b>	<b>42</b>
2.1.1	Mécanosynthèse.....	42
	a) Principe.....	42
	b) Conditions d'élaboration.....	43
2.1.2	Projection à froid.....	44
	a) Principe.....	44
	b) Paramètres de la projection à froid.....	45
	c) Préparation des échantillons.....	46
2.1.3	Pulvérisation cathodique à magnétron.....	46
	a) Principe.....	47
	b) Paramètres de la pulvérisation cathodique à magnétron.....	47
	c) Préparation des substrats.....	48
<b>2.2</b>	<b>Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Granulométrie laser.....	48
2.2.2	Microscopie optique.....	49
2.2.3	Microscopie électronique à balayage.....	49
2.2.4	Microscopie électronique en transmission.....	49
2.2.5	Diffraction des rayons X.....	50
	a) Méthode de Williamson-Hall.....	50
	b) Méthode de Debye-Scherrer.....	51
2.2.6	Mesures d'épaisseurs.....	51
2.2.7	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	52
2.2.8	Microdureté Vickers.....	52
	<b>Références.....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre 3 Elaboration de l'alliage 50Ni-50Ti par mécanosynthèse.....</b>		<b>55</b>
<b>3.1</b>	<b>Etude morphologique.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude granulométrique de la poudre.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3</b>	<b>Etude par diffraction des rayons X.....</b>	<b>61</b>
3.3.1	Paramètres de maille.....	64
	a) Paramètre de maille du Ni.....	64
	b) Paramètres de maille du Ti.....	66
	c) Paramètre de maille de l'intermétallique NiTi.....	67

3.3.2	Paramètres microstructuraux .....	69
	a) Paramètres microstructuraux des éléments purs Ni et Ti.....	69
	b) Paramètres microstructuraux de l'intermétallique B2-NiTi.....	71
3.3.3	Densité de dislocations .....	72
<b>3.4</b>	<b>Etude par microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>75</b>
<b>3.5</b>	<b>Microdureté Vickers .....</b>	<b>86</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>89</b>
	<b>Références .....</b>	<b>91</b>

**Chapitre 4** *Elaboration des revêtements NiTi par projection à froid (cold spray) et par pulvérisation à magnétron.....* **96**

<b>4.1</b>	<b>Projection à froid .....</b>	<b>96</b>
4.1.1	Morphologie de la poudre avant projection.....	96
4.1.2	Formation du revêtement .....	98
4.1.3	Morphologie du revêtement.....	98
4.1.4	Etude structurale et microstructurale du revêtement.....	102
4.1.5	Microdureté du revêtement.....	105
<b>4.2</b>	<b>Pulvérisation cathodique à magnétron.....</b>	<b>106</b>
4.2.1	Morphologie du dépôt.....	106
4.2.2	Mesure de l'épaisseur de la couche mince NiTi.....	107
4.2.3	Etude par diffraction des rayons X .....	107
4.2.4	Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	110
<b>4.3</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>112</b>
	<b>Références .....</b>	<b>114</b>

*Publications et communications.....* **116**

*Conclusions et perspectives.....* **117**

*Annexe I.....* **120**

*Annexe II.....* **126**

# Introduction générale

## Introduction générale

Depuis 30 ans, les alliages à mémoire de forme (AMF) suscitent un intérêt important dans de nombreux secteurs industriels. Depuis seulement quelques années, le domaine des microsystèmes s'intéresse à ces matériaux actifs pour des microdispositifs intégrant une électronique de commande et un micromécanisme capable d'actionner, capter et transmettre des informations.

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des alliages possédant plusieurs propriétés inédites parmi les matériaux métalliques : la capacité de « garder en mémoire » une forme initiale et d'y retourner même après une déformation, la possibilité d'alterner entre deux formes préalablement mémorisées lorsque la température varie autour d'une température critique, et un comportement superélastique permettant des allongements sans déformations permanentes supérieurs à ceux des autres métaux. Compte tenu de leurs propriétés particulières à l'état massif qui sont une déformation importante et réversible (de quelques %) sous contrainte (hyper-élasticité) sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'effet d'un champ magnétique, la mémoire de forme et l'amortissement des vibrations mécaniques, ils présentent un grand potentiel pour des applications microcapteurs, microactionneurs et microamortisseurs. Ces applications nécessitent en revanche que ces AMF soient disponibles sous la forme de films minces.

Trois principales familles d'alliages à mémoire de forme sont utilisées à l'échelle industrielle : la famille des alliages à base de cuivre, à base de fer et à base de Ti-Ni. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'alliage Ti-Ni. Le choix de cet alliage est lié à la bonne combinaison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques. 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 à la corrosion

Actuellement, les alliages à base de NiTi font l'objet de nombreux travaux et développements dans les domaines de l'aérospatiale, de la robotique et du biomédical.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour produire l'intermétallique NiTi, telles que, la métallurgie des poudres, la combustion autoentretenue (SHS), la compression explosive par onde de choc et la mécanosynthèse (MA).

La mécanosynthèse est l'une des nombreuses méthodes d'élaboration des nanomatériaux. C'est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des matériaux sous forme de poudres de taille nanométrique sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur les particules à l'intérieur d'un conteneur.

Notre travail de thèse porte sur l'élaboration d'alliages à mémoire de forme (AMF) NiTi sous forme de couches minces nanostructurées. L'objectif est d'améliorer les propriétés AMF de leurs homologues de structure microcristalline, appelés conventionnels.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le chapitre 1 : présente une étude bibliographique composée de deux parties. La première partie de ce chapitre est consacrée à un rappel des notions de base sur les transformations allotropiques des éléments purs nickel et titane, du diagramme d'équilibre du système Ni-Ti, des alliages à mémoire de forme ainsi qu'à leurs propriétés thermomécaniques, à leur élaboration et à leurs applications.

La seconde partie présente une synthèse bibliographique des travaux réalisés concernant l'intermétallique Ni-Ti obtenu par différentes techniques d'élaboration.

Le chapitre 2 : dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe des diverses techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés morphologiques, structurales et microstructurales.

Le chapitre 3 : ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par mécanosynthèse du mélange NiTi. Pour suivre l'évolution morphologique et la distribution en taille des particules des poudres obtenues, nous avons utilisé, respectivement, la microscopie électronique à balayage (MEB) et le granulomètre laser. Afin d'étudier l'évolution structurale et microstructurale, le phénomène d'interdiffusion entre les différents éléments ainsi que la formation de l'alliage au cours du broyage, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Nous avons suivi aussi l'évolution de la dureté du mélange en fonction du temps de broyage.

Le chapitre 4 : on présente dans un premier temps, les résultats expérimentaux obtenus par projection à froid (cold spray) de l'intermétallique NiTi et en particulier les paramètres microstructuraux. Cette technique permet de conserver la structure de la poudre broyée après projection. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale du film mince obtenu par pulvérisation cathodique à magnétron (PVD).

La caractérisation structurale de ce film mince obtenu à partir d'une cible B2-NiTi nanostructurée a été effectuée par diffraction des rayons X et par spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Enfin, des conclusions synthétisent les résultats obtenus et donnent un aperçu des perspectives qui peuvent être développées dans la continuité de ce travail.

# **Chapitre 1**

## **Généralités sur les alliages à mémoire de forme**

La première partie de ce chapitre est consacrée à un rappel des notions de base sur les transformations allotropiques des éléments purs nickel et titane, du diagramme d'équilibre du système Ni-Ti, des alliages à mémoire de forme ainsi qu'à leurs propriétés thermomécaniques, à leur élaboration et à leurs applications.

La seconde partie présente une synthèse bibliographique des travaux réalisés concernant l'intermétallique Ni-Ti obtenu par différentes techniques d'élaboration.

## 1.1 Transformations allotropiques des éléments purs

### 1.1.1 Nickel

Le nickel est un métal de transition. Il cristallise sous deux structures cristallographiques :

- une structure cubique à faces centrées stable jusqu'à la température de fusion  $T_F = 1450^\circ\text{C}$ . Cette phase, de paramètre de maille  $a_{\text{Ni}} = 0.352 \text{ nm}$  et de groupe d'espace Fm-3m, est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie  $T_c = 368^\circ\text{C}$ .

- une phase de structure hexagonale compacte (hcp) de groupe d'espace P63/mmc. Cette phase qui n'existe pas dans la nature apparaît à une température qui varie entre 220 et 440°C selon la vitesse de chauffage. Les paramètres de maille de cette phase sont :  $a = 0.2622 \text{ nm}$  et  $c = 0.4321 \text{ nm}$ . Le rapport  $c/a$  du Ni hcp est égal à 1.729. Il est 6 % plus élevé que la valeur idéale de 1.633 d'une structure hexagonale compacte.

### 1.1.2 Titane

Le titane est un métal de transition. Il possède deux variétés allotropiques :

- une structure hexagonale compacte (hcp) ou  $\text{Ti}\alpha$  de groupe d'espace P63/mmc. Cette phase est stable à température ambiante et possède des paramètres de maille égaux à  $a = 0.290 \text{ nm}$ ,  $c = 0.466 \text{ nm}$ .

- une structure cubique centrée (cc) ou  $\text{Ti}\beta$  de paramètre de maille  $a = 0.331 \text{ nm}$  et de groupe d'espace Im-3m. Cette phase est stable à haute température. La transition structurale hcp  $\rightarrow$  cc se fait à la température  $T_{\text{hcp-cc}} = 882^\circ\text{C}$ .

## 1.2 Diagramme d'équilibre du système Ni-Ti

Le diagramme d'équilibre du système Ti-Ni proposé par Bellen et al. [1] est montré sur la figure 1.1.

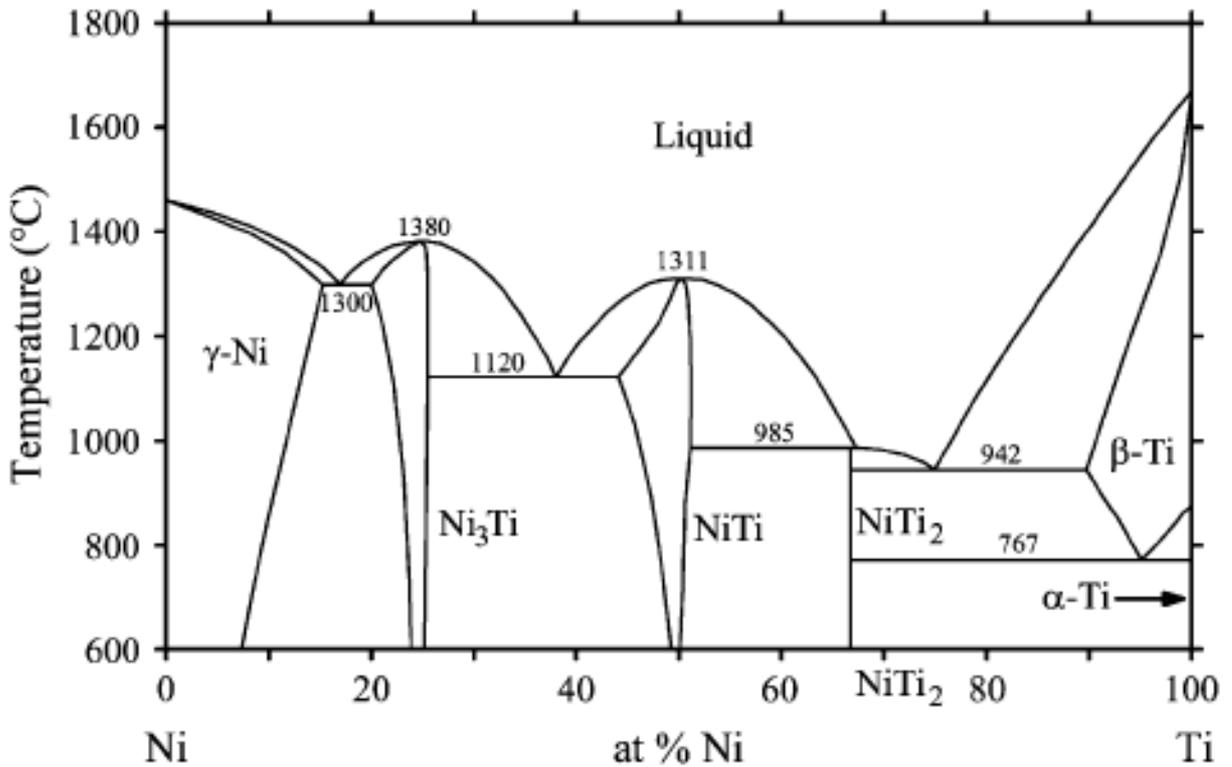


Figure 1.1 : Diagramme de phases du système Ti-Ni [1].

Ce diagramme possède trois solutions solides dans les régions extrêmes du diagramme qui sont les phases  $\text{Ti}\alpha$ ,  $\text{Ti}\beta$  et  $\text{Ni}\gamma$ . Dans le domaine de concentration intermédiaire, trois différents intermétalliques peuvent être formés : le  $\text{TiNi}_3$  de structure hexagonale compacte et le  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  de structure cubique à faces centrées et de groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$  [2, 3]. Le troisième intermétallique  $\text{TiNi}$  possède deux phases de structures cristallines différentes : une phase austénitique et une phase martensitique. La phase austénite, qui est stable à haute température, possède une structure ordonnée B2 de type CsCl de paramètre de maille  $a = 0.301 \text{ nm}$  et de groupe d'espace  $\text{Pm-}3\text{m}$  (Fig. 1.2.a). Cette phase n'est stable que pour une gamme de compositions très proches de la composition équiatomique. Cependant, la martensite, de structure monoclinique de type  $\beta'19$ , de groupe d'espace  $\text{P}21/\text{m}$  [4] et de

paramètres de maille  $a = 0.2889$  nm,  $b = 0.412$  nm,  $c = 0.4622$  nm est stable à basse température (Fig. 1.2.b).

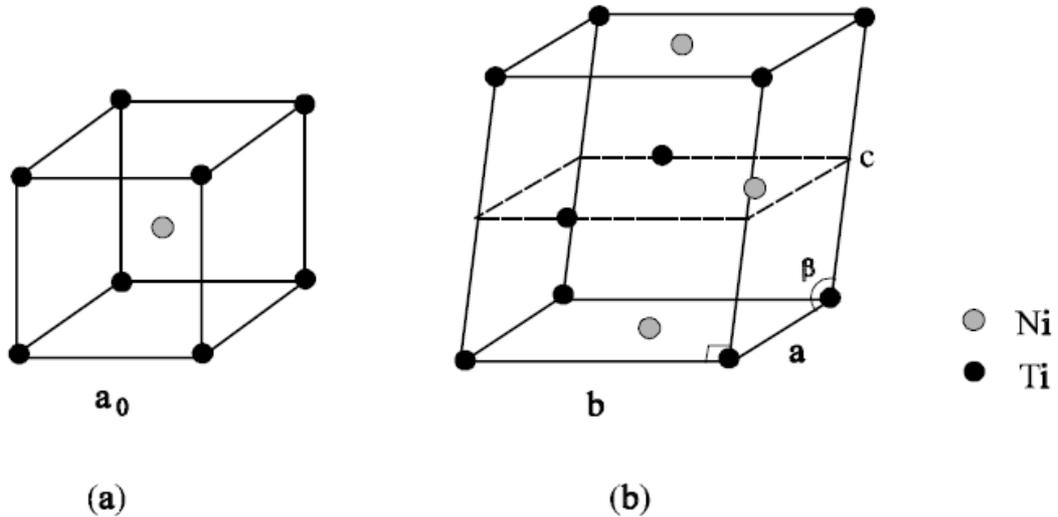
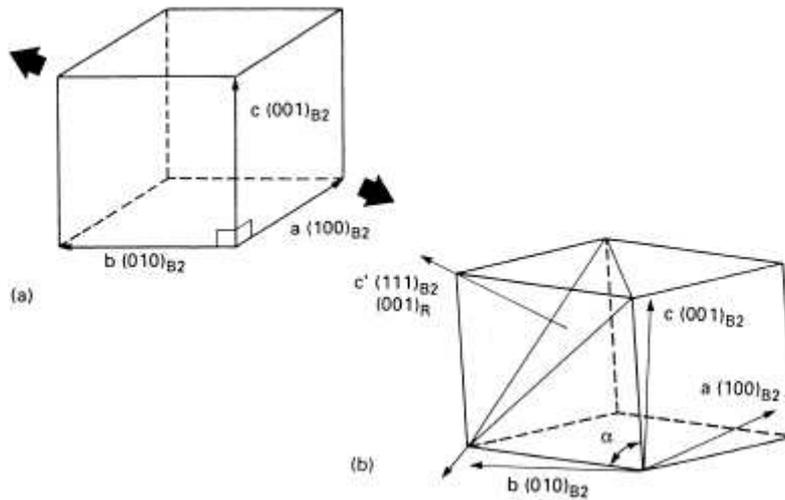


Figure 1.2 : Structure cristalline de l'alliage NiTi (a) à l'état austénitique (b) à l'état martensitique.

A haute température, l'écart à la stœchiométrie de la phase NiTi du côté riche en titane est très faible ( $\leq 0.5$  % atomique à 985 °C). Du côté riche en nickel, le domaine d'existence s'élargit de 7 % atomique à 1120°C. Cet écart diminue rapidement avec la température. Le composé NiTi riche en Ti ( $\text{Ti} > 50\%$  atomique) passe directement de la phase mère austénite à la phase martensite lors du refroidissement. En revanche, dans les composés surstoechiométriques en Ni, la transformation martensitique est précédée d'une transformation intermédiaire appelée phase R. Cette phase métastable de structure rhomboédrique et de paramètre de maille  $a = 0.602$  nm résulte d'une déformation du réseau cubique de la phase austénitique (Fig. 1.3) [5]. D'autres facteurs favorisent l'apparition de cette phase [6], parmi ces facteurs on cite entre autres :

- addition d'un troisième élément tel que le Fe, Al ou le Co.
- introduction de dislocations créées lors d'un écrouissage suivi d'une restauration à une température inférieure à la température de recristallisation (400-500°C).
- formation de précipités par des traitements de vieillissement à des températures comprises entre 400-500°C dans le cas des alliages dont la teneur en Ni est supérieure à 50.5% at.



**Figure 1.3 :** Changement de structure associé à la transition de la phase R (a) austénite (b) phase R [7].

### 1.3 Présentation des alliages à mémoire de forme

En général trois mécanismes de déformations peuvent être distingués dans les matériaux métalliques : (i) la dilatation thermique qui correspond à une augmentation des dimensions du matériau quand la température augmente, (ii) l'élasticité qui correspond à une déformation faible et réversible, elle est fonction de la charge appliquée et (iii) la plasticité qui correspond à une déformation importante et irréversible. Quand un matériau est soumis à une sollicitation mécanique supérieure à sa limite d'élasticité, il se déforme. Cette déformation persiste même après l'arrêt de la contrainte. Quelques matériaux ne suivent pas ce même comportement. Ils peuvent, après avoir subi une déformation plastique à basse température, récupérer totalement leur forme initiale par un simple chauffage. Ce comportement est appelé effet mémoire de forme (Figs. 1.4, 1.5). Les alliages qui ont une telle transformation dite « transformation martensitique » sont appelés alliages à mémoire de forme. Cette propriété effet mémoire de forme a été découverte en 1932 par Chang et Read sur l'alliage Au-Cd [8]. Cet effet fut ensuite observé en 1938 sur un alliage de cuivre-zinc. Mais les premières études de l'effet de mémoire de forme de l'alliage NiTi ont été réalisées en 1962 puis en 1963.

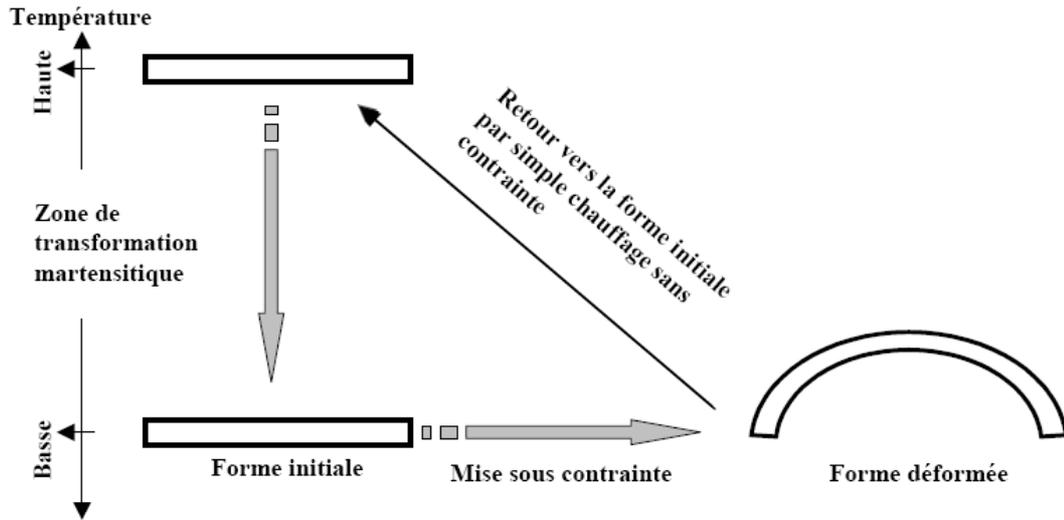


Figure 1.4: Schéma représentatif de l'effet mémoire de forme dans le cas d'application d'une contrainte  $\sigma$  [9].

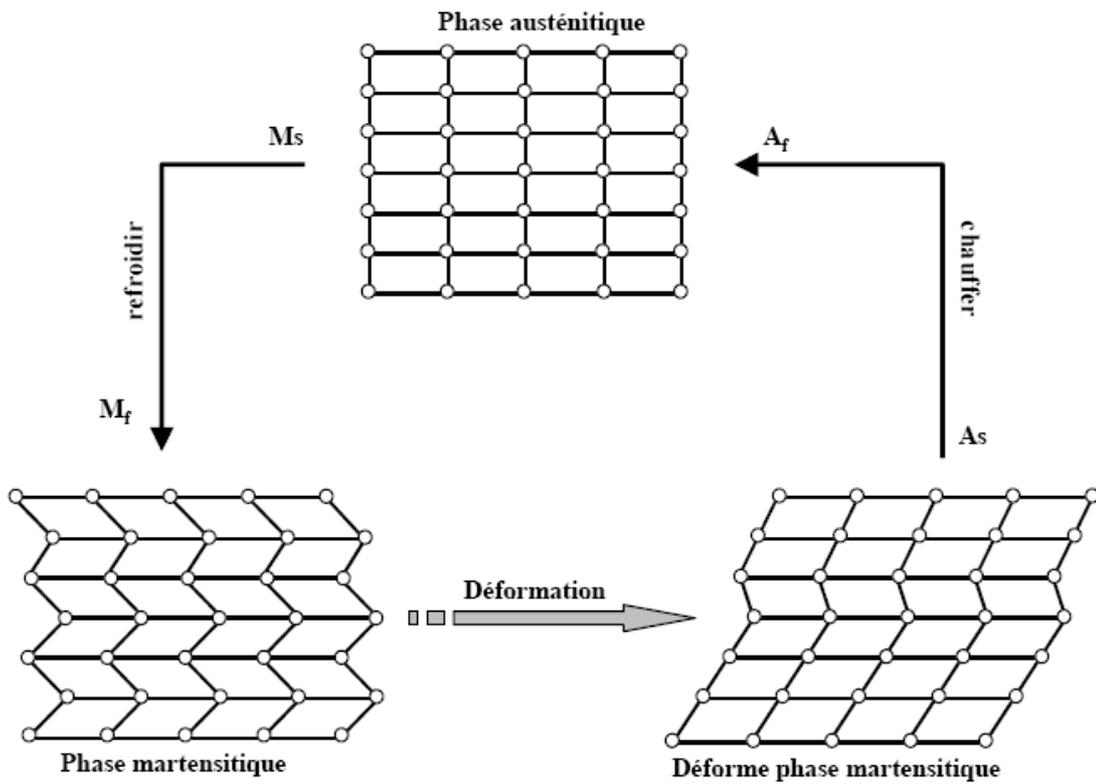


Figure 1.5 : Mécanisme de déformation du réseau cristallin dans l'effet mémoire de forme [10].

Bien que d'autres familles d'alliages à mémoire de forme aient été mises en évidence par la suite comme Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni... Cependant, seuls les alliages à base de cuivre et les alliages NiTi ont fait l'objet d'attentions particulières. Du côté industriel, les alliages NiTi sont les plus utilisés à cause de leurs propriétés remarquables. Une comparaison entre les caractéristiques des alliages à mémoire de forme (à base de cuivre et à base de Ti-Ni) est présentée dans le tableau 1.1 :

Propriétés	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Be
Masse volumique ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	6,5	7,5	7,5	7,5
Résistivité électrique ( $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ )	60	8	12	12
Module d'élasticité en traction de l'austénite ( $10^4 \text{ MPa}$ )	9	7	7	7
Module d'élasticité en cisaillement de l'austénite ( $10^4 \text{ MPa}$ )	3,5	2,5	2,5	2,5
Limite de rupture (MPa)	800 à 1000	300 à 600	400 à 700	400 à 700
Température maximale d'utilisation ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	130	250	250
Température de transformation $M_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-200 à 100	-200 à 80	60 à 200	-200 à 100
Déformation maximale en traction (%)	8	4 à 6	4 à 6	4 à 6
Conductivité thermique (J/K.m.s)	10	120	75	75

**Tableau 1.1 :** Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme [11].

Le tableau 1.2 rassemble les différentes caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage NiTi.

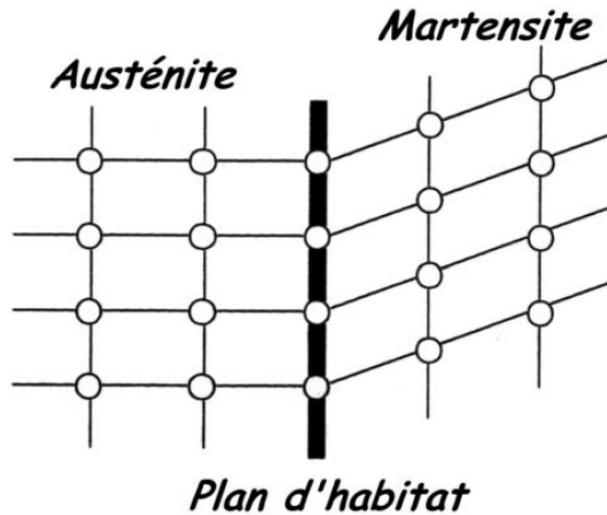
Propriétés	Austénite	Martensite
Température de fusion (°C)	1310	-
Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	6,55	6,47
Enthalpie de transformation (J/g)	~ 28	~ 28
Conductibilité thermique (W/m°C)	18	8,6
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	11	6,6
Résistivité électrique à 20°C (10 <sup>-6</sup> Ωm)	1,0	0,8
Limite élastique (MPa)	20 - 800	150 - 300
Allongement à rupture (%)	-	15-40
Dureté (Hv)	~ 300	~ 200

**Tableau 1.2** : Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage Ti Ni [12].

### 1.3.1 Transformation martensitique

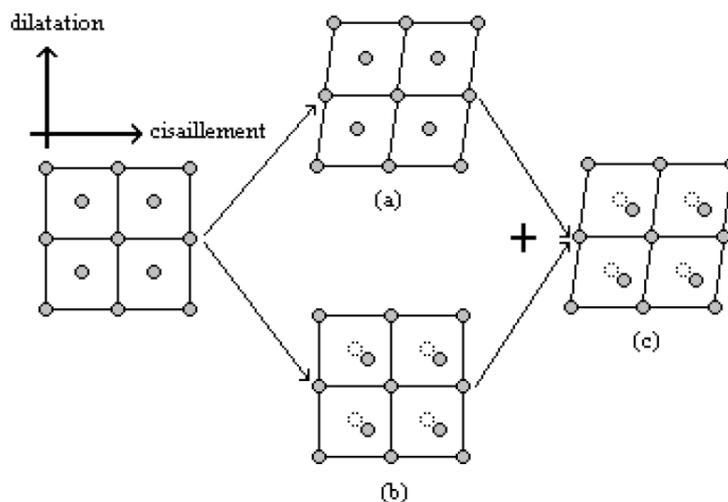
Le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite des aciers (alliage fer-carbone) en martensite lors d'une trempe. Par extension, ce terme a été généralisé pour un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation des aciers. La transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre entraînant une déformation homogène du réseau par effet de cisaillement [13, 14]. Cette transformation est :

- du premier ordre car il existe une interface qui sépare les deux phases austénite et martensite. Cette interface est appelée plan d'habitat ou plan d'accolement (Fig. 1.6). On note que la martensite apparaît le plus souvent sous forme de plaquettes avec différentes orientations appelées variantes. Chaque variante est composée d'un ensemble de plaquettes ayant le même plan d'habitat et la même direction de cisaillement.



**Figure 1.6 :** Schéma de changement de forme pendant la transformation martensitique.

- displacive, c'est-à-dire qu'elle se produit sans diffusion atomique. Elle implique une déformation du réseau cristallin provoquée par un déplacement coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de maille du réseau cristallin. De ce fait, il n'y a pas de changement dans la composition chimique du matériau. Le changement de structure cristalline entre la phase mère et la phase produite engendre une déformation homogène de la maille cristalline qui peut être effectuée par distorsion du réseau ou par shuffle (déplacement d'atomes à l'intérieur de la maille) (Fig. 1.7). Ces deux types de déplacements atomiques peuvent avoir lieu simultanément comme le montre la figure 1.7 (c).



**Figure 1.7 :** Schéma bidimensionnel des transformations de phases displacives.  
 (a) déformation homogène du réseau (b) shuffle (c) déformation du réseau + shuffle.

Cette définition a été révisée et légèrement modifiée par Christian et al. [15] pour donner : « la transformation martensitique est une phase sans diffusion atomique. Elle est engendrée par nucléation et croissance et est caractérisée par une déformation homogène du réseau ». Ainsi ces auteurs suggèrent que la nucléation est un phénomène essentiel à ce genre de transformation.

Dans un monocristal d'austénite, la symétrie de la maille mène à la formation de plusieurs orientations de la martensite. Dans le cas de l'alliage NiTi, la phase mère (austénite) est de structure cubique centrée. Il existe, donc, six plans d'habitats. Chacun est associé à quatre orientations de cisaillements différentes, qui donnent en total 24 variantes possibles de la martensite. Pendant la transformation, ces variantes (V1, V2, V3, V4,...) sont équiprobables et leurs déformations se compensent de telle sorte que le changement de forme est nul. Cela est appelé phénomène d'auto-accommodation (Fig. 1.8).

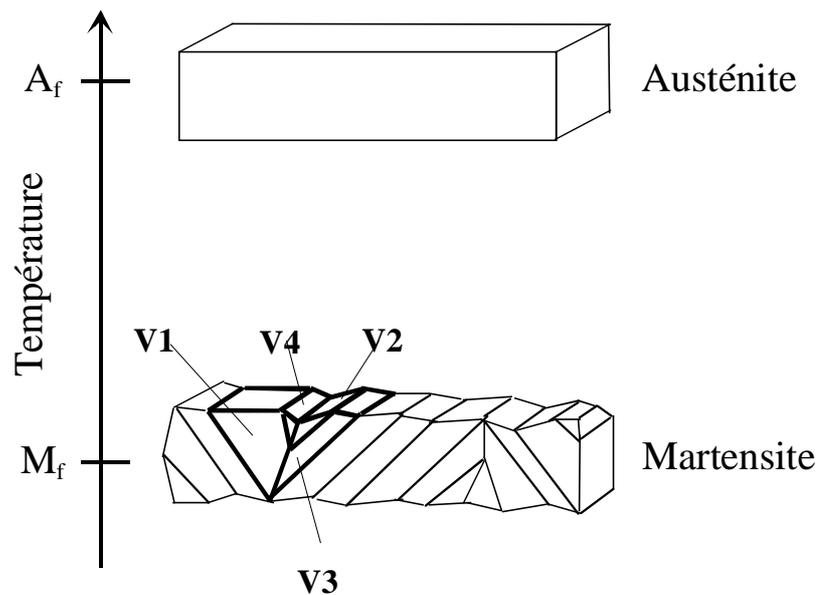


Figure 1.8 : Représentation des variantes auto-accommodantes de la martensite.

### 1.3.2 Thermodynamique de la transformation martensitique

L'apparition spontanée d'une nouvelle phase à une température  $M_s$  doit être accompagnée d'une diminution de l'énergie libre Gibbs ( $G$ ) du système. En effet, l'austénite phase stable à haute température ne se transformera que si le système minimise son énergie en changeant de phase. La différence entre les énergies libres de Gibbs des phases martensitiques

( $G^M$ ) et austénitique ( $G^A$ ) est la force motrice qui est à la base de la théorie des transformations de phase du premier ordre. Elle s'écrit :  $\Delta G_{A \rightarrow M} = G^M - G^A$

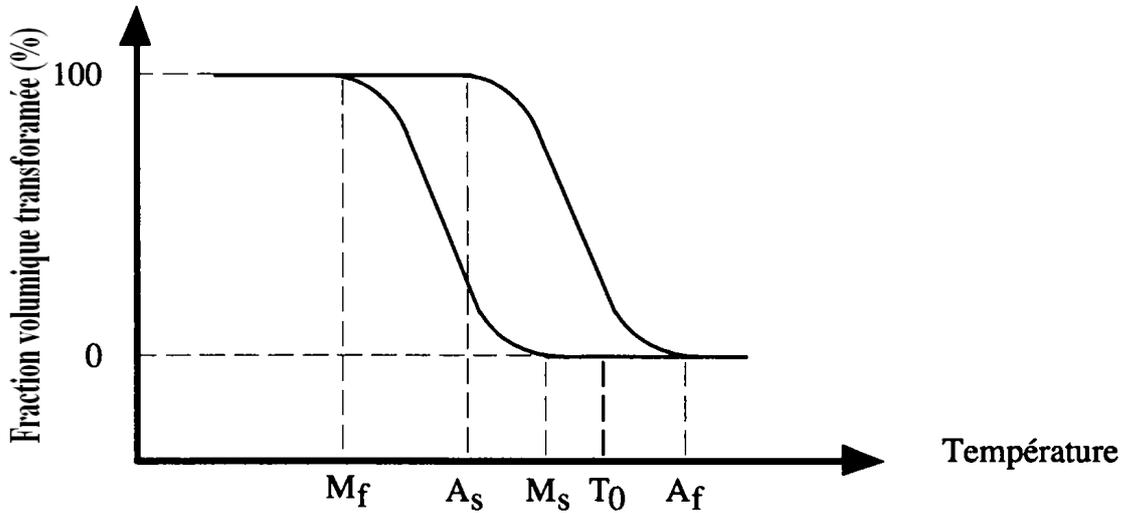
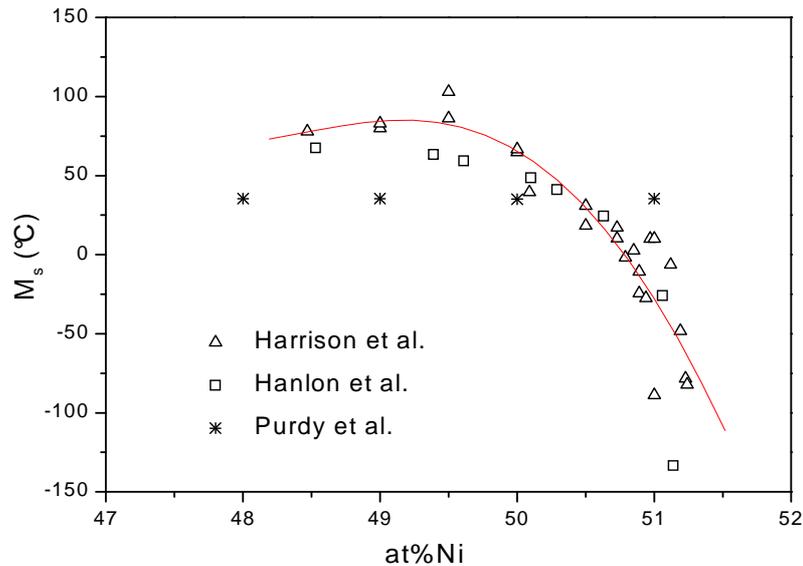


Figure 1.9 : Evolution de la fraction volumique transformée en fonction de la température.

Dans le cas de la transformation martensitique, la transformation de phase ne démarre pas à la température  $T_0$  pour laquelle les énergies libres des deux phases sont égales (Fig. 1.9). Elle se déclenche à une température  $M_s$  (martensite start) inférieure à  $T_0$  par un processus de germination et de croissance de la martensite dans la phase mère (austénite). Cette diminution de la température permet la propagation des interfaces des phases austénite/martensite et favorise la progression de la transformation. Cette dernière se termine à une température  $M_f$  (martensite finish) plus basse que  $M_s$ . Inversement, lors du réchauffement, le même processus se produit. La transformation débute à une température  $A_s$  (austénite start) différente de la température  $T_0$  et se termine à  $A_f$  (austénite finish). Les différences de température ( $M_s - M_f$ ) ou ( $A_s - A_f$ ) qui caractérisent les intervalles de transformation sont dues à l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, laquelle sera restituée au cours du chauffage. Les différences de température de début et de fin de transformation au cours du refroidissement et du chauffage ( $A_s - M_f$  et  $A_f - M_s$ ) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de transformation. Pour l'intermétallique NiTi, l'hystérésis est faible (de l'ordre de  $\sim 30K$ ), comparée à d'autres familles d'alliages à mémoire de forme à base de fer, par exemple, où l'hystérésis de transformation est supérieur à 100 K.

### 1.3.3 Effet de la composition sur la température de transformation martensitique

Des faibles variations de la concentration, autour de la composition équiatomique, influent sur les températures de la transformation martensitique. La figure 1.10 présente la dépendance de la température de la transformation martensitique avec la stœchiométrie autour du composé équiatomique NiTi.



**Figure 1.10** : Variation de  $M_s$  en fonction du pourcentage atomique de Nickel [16].

Pour la composition équiatomique, la température de transformation martensitique  $M_s$  est de  $50 \pm 20^\circ\text{C}$ . Pour les composés riches en Ti, la température de transformation  $M_s$  est pratiquement constante (Fig. 1.10). Cette absence d'évolution de  $M_s$  peut être expliquée par la faible solubilité du Ti dans l'intermétallique NiTi qui se traduit par la précipitation de la phase secondaire  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (Fig. 1.1). En revanche, pour des composés surstoéchiométriques en Ni, la température  $M_s$  évolue vers les basses températures par comparaison avec celles riches en Ti. En effet, en passant d'une teneur en Ni de 50 à 51 at.%, la température  $M_s$  diminue d'environ  $100^\circ\text{C}$ . A haute température, les composés NiTi riches en Ni sont monophasés (Fig. 1.1) et selon la composition, ils se transforment en martensite à diverses températures.

## 1.4 Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

La transformation austénite-martensite dépend à la fois de la contrainte et de la température. Cette transformation induit quatre types de comportement différents : superélasticité, effet mémoire de forme simple et double sens et l'effet amortissant.

### 1.4.1 Effets mémoire de forme simple et double sens

Afin de mettre en évidence l'effet de mémoire de forme, il est nécessaire de refroidir l'échantillon à l'état austénitique à une température inférieure à  $M_f$ . Ce dernier se transforme complètement en martensite. Il n'y a pas alors de déformation du matériau, les variantes de la martensite sont auto-accommodées, c'est-à-dire, qu'elles se configurent de manière à préserver la forme originale du matériau (Fig. 1.11.a). L'application d'une contrainte va orienter les variantes de martensite et donc entraîner une déformation (Fig. 1.11.b). Cette déformation persiste même après la suppression de la contrainte. Toutefois, lorsque la température est élevée à partir de cet état déformé, il se produit la transformation inverse de la martensite vers le cristal initial de la phase mère (Fig. 1.11.c). Ainsi, on retrouve la forme initiale par le phénomène effet mémoire simple sens. On note que des déformations récupérables pouvant atteindre 10 % sont possibles pour le NiTi.

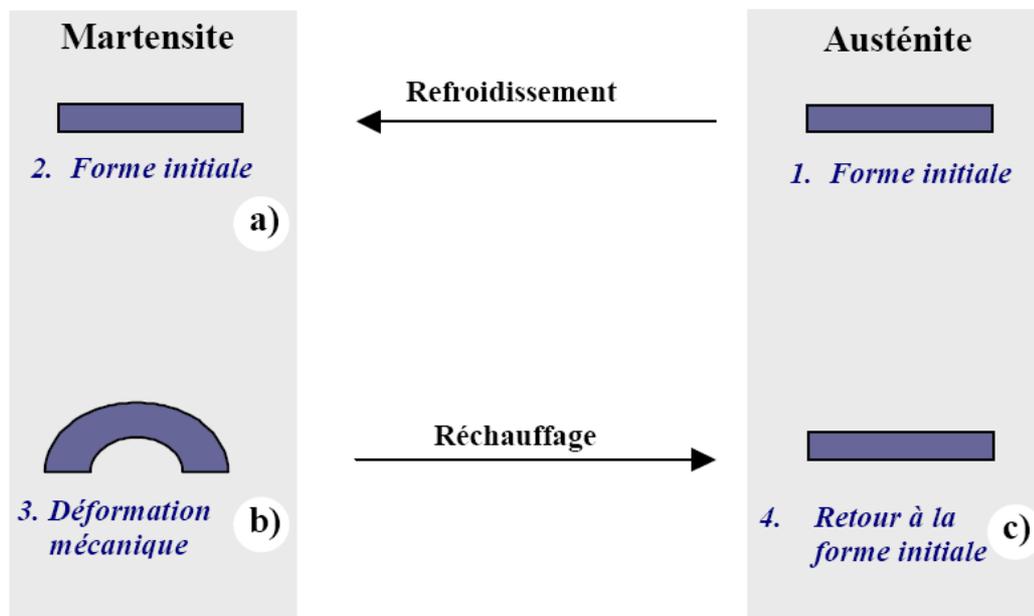


Figure 1.11 : Représentation de l'effet mémoire simple sens.

En revanche, si le matériau se déforme spontanément lors du refroidissement pour retrouver la forme qu'il avait après déformation initiale, on parle d'effet mémoire double sens. Cet effet est illustré sur la figure 1.12. L'apparition d'un effet mémoire double sens n'a lieu que lorsque l'échantillon a été préalablement éduqué et requière donc une procédure d'entraînement. Ceci peut se faire de plusieurs façons soit en cyclant thermiquement l'échantillon en lui imposant à chaque passage à basse température de prendre la forme désirée, soit d'effectuer des cycles de transformation sous contrainte. Dans les deux cas, la procédure a pour but d'introduire des défauts propres aux variantes apparaissant lors de la mise en forme à basse température. Ces défauts sont le plus souvent des réseaux de dislocations qui ne sont pas énergétiquement favorables pour toutes les variantes et provoquent l'apparition des mêmes variantes que celles obtenues lors de l'éducation du matériau. De ce fait, il apparaît une déformation macroscopique lors de la transformation martensitique sans l'aide d'une contrainte extérieure.

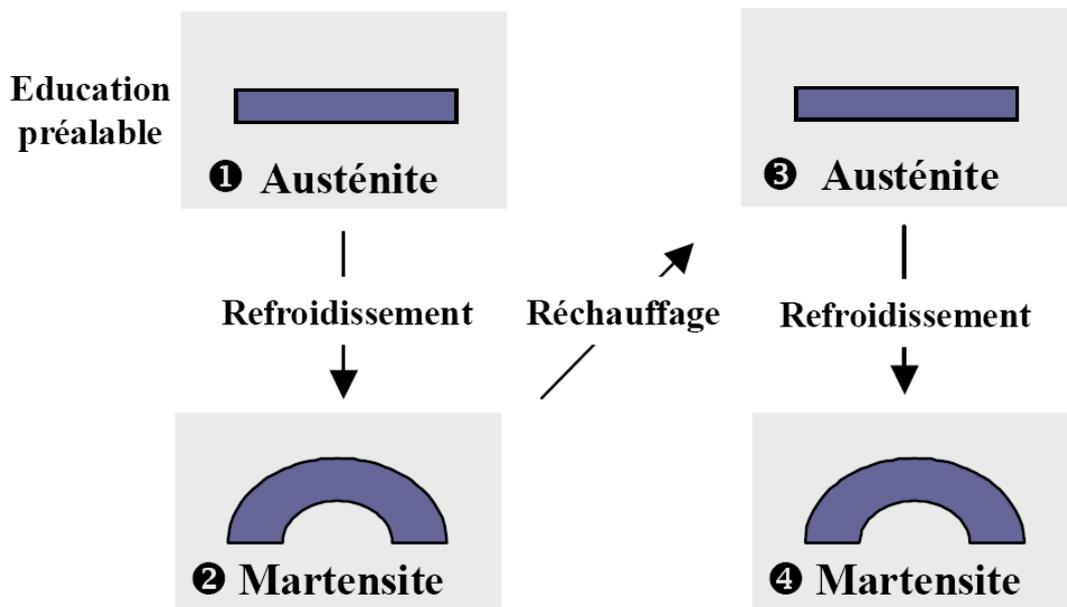


Figure 1.12 : Représentation de l'effet mémoire double sens.

#### 1.4.2 Effets pseudoélastique et caoutchoutique

Le comportement d'alliages à mémoire de forme au cours d'un essai de traction dépend de la température à laquelle a lieu l'essai. Si la température d'essai est supérieure à la

température  $A_f$ , on assiste à la déformation élastique de l'austénite jusqu'à une valeur critique de la contrainte  $\sigma_c$ , (contrainte pour laquelle la transformation de phase commence). Lorsque la transformation est achevée, la déformation élastique de la martensite peut commencer. Si la contrainte est relâchée avant que la martensite ne se déforme plastiquement, la déformation disparaît. Ceci est dû à la « retransformation » de la martensite en austénite. Cet effet est appelé effet pseudoélastique. Quand on mesure le cycle contrainte-déformation, on observe une faible pente de transformation (plateau horizontal) dans le cas d'un monocristal, tandis que la pente est nettement plus élevée dans le cas d'un polycristal en raison de la compatibilité aux joints de grains (Fig. 1.13).

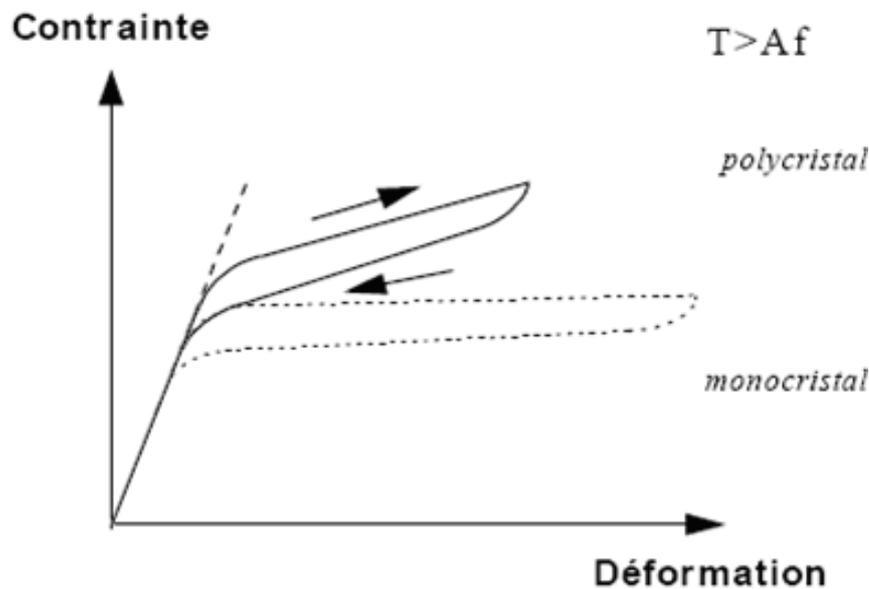


Figure 1.13 : Effet superélastique [17].

Par contre quand l'échantillon se trouve en phase martensitique, l'application d'une contrainte conduit à un déplacement des interfaces entre les variantes et l'échantillon subissant une déformation  $\epsilon$ . Lors du retrait de la contrainte cette déformation se scinde en deux parties : une partie réversible et une partie résiduelle (Fig. 1.14). Ce phénomène est appelé effet caoutchoutique.

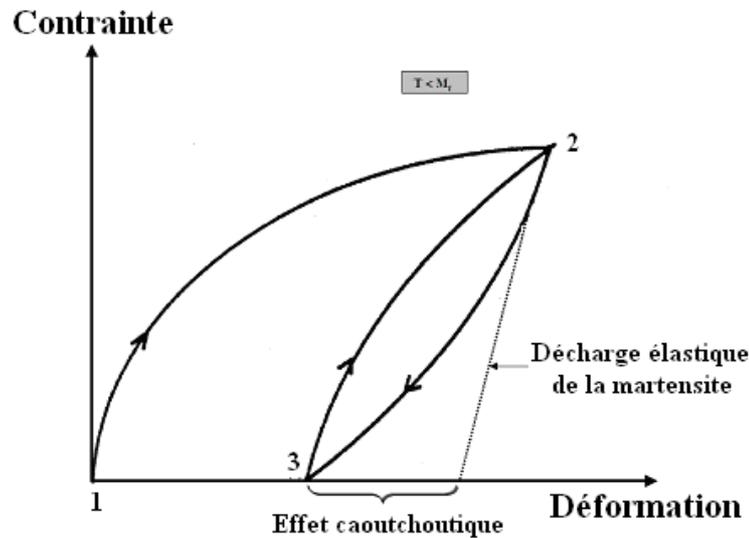


Figure 1.14 : Effet caoutchoutique.

### 1.4.3 Effet d'amortissement

Le mouvement des interfaces entraîne des énergies de frottement élevées car ces interfaces rencontrent des obstacles de type défauts ou variantes de martensite. C'est durant la transformation de phase que le frottement interne est le plus important car il est associé au mouvement des interfaces entre austénite et martensite. Dans l'état martensitique, la boucle d'hystérésis constatée lors des cycles successifs en contraintes correspond à un domaine dans lequel le matériau présente également un frottement interne élevé.

### 1.5 Elaboration des alliages à mémoire de forme

Les modes d'élaboration et de mise en forme des alliages à mémoire de forme à base de Ti-Ni sont assez similaires à ceux utilisés pour le titane et ses alliages. Plusieurs procédés par fusion sont disponibles. D'autres voies originales telles que : la métallurgie des poudres [18,19], la mécanosynthèse [20], les techniques de solidification rapide [21] et la déposition magnétique de films minces [22] sont également employées à l'heure actuelle. Cependant, il est très important de remarquer que les propriétés générales de tous les alliages à mémoire de forme dépendent fortement de leurs histoires thermomécaniques. Après l'élaboration par

fusion, par exemple, les procédés de mise en forme (travail à chaud ou à froid) affectent fortement les propriétés thermomécaniques y compris les températures de transformation [23].

## 1.6 Applications des alliages à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme sont utilisés dans divers domaines grâce à leurs propriétés remarquables. En effet, dans le domaine mécanique, les alliages à mémoire de forme ont permis de contourner les problèmes de raccordement de façon simple et efficace. Ainsi, la propriété effet mémoire simple sens a fait l'objet de la réalisation des manchons d'accouplement en évitant le problème de soudabilité posé. Pour d'autres applications, le besoin d'obtenir une pièce réagissant de façon réversible à une température donnée, l'effet mémoire simple n'est pas alors la solution adaptée, on peut alors envisager d'utiliser l'effet mémoire double.

En raison de la capacité de produire un travail contre une force résistive extérieure, les alliages à mémoire de forme débouchent dans les applications énergétiques tels que, par exemple, les activateurs thermiques et électriques. Les propriétés multifonctionnelles de ces alliages leur confèrent la possibilité de s'imposer également dans le domaine biomédical. Les propriétés superélastiques sont tout à fait adaptées dans les domaines très différents comme pour les fils utilisés pour le redressement des dents ou pour les montures de lunettes.

En ce qui concerne les propriétés amortissantes, des recherches actuelles incorporent ces matériaux dans des dispositifs d'amortisseurs. Ces derniers peuvent être installés dans des bâtiments pour modifier le comportement structural qui est du aux chargements latéraux élevés.

Dans le domaine de la microtechnique, les alliages à mémoire de forme présentent de gros avantages. Comme le montre le tableau 1.3, ils ont un rapport puissance /poids important mais ils présentent des temps de réponse encore plus longs. Ils nécessitent de faibles tensions de commande et développent de grandes déformations récupérables. Dans le domaine des microtechniques, le rapport surface/volume diminue considérablement. Les temps de réponse de micro-dispositifs contenant des AMF sous forme de films minces sont plus courts que de tels systèmes fabriqués à l'aide de matériaux massifs. Comme le ratio rapport surface/volume diminue, l'évacuation de la chaleur se fait plus régulièrement. [24-26].

Dans la réalisation de micro-dispositifs en AMF, ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de fils [27-29] ou de films minces.

Actionneur	Travail (J/cm <sup>3</sup> )	Commande Biocompatibilité	Aptitude à la miniaturisation	Rapport puissance/poids
Moteur magnétique DC	0.9	B=1.5 T oui	mauvaise	faible
Micro- électrostatique	0.4	E=300 V/m <sup>6</sup> non	Bonne	élevé
Piézo-électricité	4.8 10 <sup>-4</sup>	E=300 V/m <sup>6</sup> non	Bonne	élevé
Alliage à mémoire de forme	10.4	P= 1.4 Wmm <sup>3</sup> oui	Bonne	élevé

**Tableau 1.3** : Comparaison de divers types d'actionneurs [30].

## 1.7 Revue bibliographique sur l'élaboration des alliages Ni-Ti :

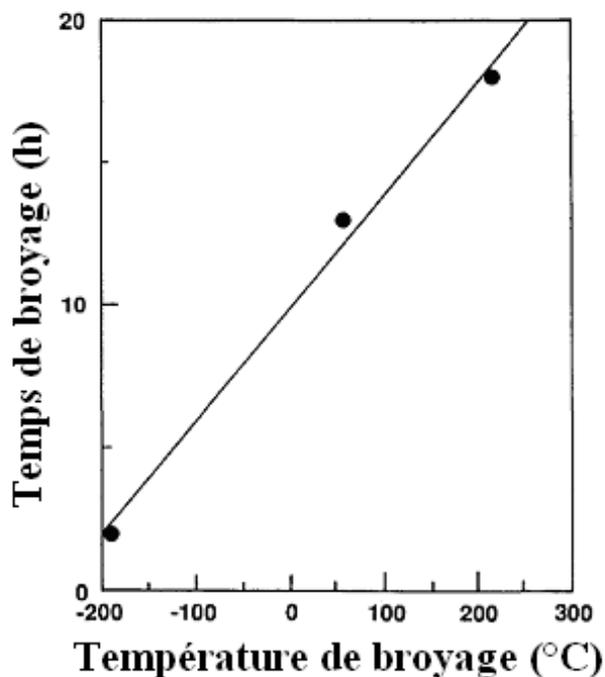
### 1.7.1 Synthèse d'alliages amorphes

La synthèse d'alliages amorphes était confinée à la trempe rapide à partir de phases liquides ou gazeuses. A partir de 1980, le broyage à haute énergie montre une grande potentialité dans le domaine d'amorphisation à l'état solide [31-32]. L'alliage NiTi fait partie des systèmes qui ont été amorphisés par broyage mécanique.

Lors de l'étude des composés  $Ti_{1-x}Ni_x$  ( $0.3 < x < 0.7$ ) par mécanosynthèse, Schwarz et al [33] ont montré que la déformation plastique et l'interdiffusion des éléments conduisent à la formation d'une phase amorphe. Le mélange des éléments est accéléré d'une part, par la diffusion du Ti le long des dislocations et aux joints de grains de la solution solide  $\alpha$ -Ni et d'autre part, par la migration des fautes d'empilement générées par la déformation plastique. La formation d'un domaine biphasé (solution riche en Ni + amorphe) a été signalée par les mêmes chercheurs dans le cas de l'alliage 80Ni-20Ti. Pour la même composition, Eckert et al. [34] ont mis en évidence la formation d'une phase unique (solution solide riche en nickel) de paramètre de maille  $a = 0.3594$  nm plus, valeur plus élevée que celle du nickel pur. Cette différence est probablement liée aux conditions de broyage.

### a) Influence de la température de broyage

Yamada et al. [35] ont réalisé l'amorphisation de l'intermétallique NiTi dans un Spex à trois températures de broyage :  $-190^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ . Dans les trois cas, l'amorphisation ne commence qu'à partir d'un certain temps  $t_a$ . Ce temps varie linéairement avec la température de broyage (Fig.1.15). Le temps d'amorphisation est d'autant plus grand que la température est élevée; ce qui démontre l'influence de la température sur la cinétique d'amorphisation.



**Figure 1. 15 :** Evolution du temps d'amorphisation de l'intermétallique NiTi en fonction de la température de broyage [35].

Un résultat similaire a été trouvé par Chen et al. [36] lors de l'amorphisation de  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ . Ces auteurs ont conclu que la cinétique d'amorphisation est ralentie par l'augmentation de la température. De plus, ils ont montré que le pourcentage de la phase amorphe formée diminue quand la température augmente. Ceci montre que cette dernière influence aussi l'état stationnaire atteint.

## **b) Influence de l'atmosphère de broyage**

L'influence de l'atmosphère de broyage sur les transitions de phase a été établie lors de l'étude de l'amorphisation de l'alliage 60Ni-40Ti. Wang et al. [37] ont élaboré l'alliage 60Ni-40Ti dans un broyeur planétaire sous trois atmosphères : Argon (Ar), Azote (N<sub>2</sub>) et Oxygène (O<sub>2</sub>). Ces auteurs ont remarqué que l'effet de l'argon et de l'azote sur le processus de broyage est similaire. L'argon est un gaz inerte, il est donc raisonnable qu'il n'y ait aucun effet sur la réaction d'amorphisation. Il semble aussi que cette réaction n'ait pas été affectée par les atomes d'azote. Dans les deux cas, l'amorphe est obtenu après 20 h de broyage et aucun intermétallique n'a été observé. Cependant, l'oxygène réagit avec le titane et l'empêche de diffuser dans le réseau du nickel. Ceci conduit à la formation d'un composé intermétallique riche en Ni (Ni<sub>3</sub>Ti) en présence d'oxydes. Cet intermétallique se transforme en phase amorphe après un broyage prolongé sous atmosphère d'argon.

### **1.7.2 Synthèse de l'intermétallique NiTi**

#### **1.7.2.1 Mécanosynthèse**

Takasaki [38] a élaboré trois composés : Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub>, Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> et Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> à partir des poudres pures de Ni et de Ti dans un broyeur planétaire de type Fritsch Pulvérisette P7. La diffraction des rayons X a confirmé la formation d'une phase amorphe dans le cas des poudres Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> et Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub> après 10 h de broyage. Après un chauffage à 1273K, la phase amorphe se transforme en Ti<sub>2</sub>Ni et TiNi de structure monoclinique pour la poudre Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> et en Ti<sub>2</sub>Ni, B2-TiNi et Ni<sub>3</sub>Ti pour la poudre Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub>. En ce qui concerne la poudre Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, une phase désordonnée TiNi de structure cc et de paramètre de maille similaire à la phase B2-TiNi est formée, après 10 h broyage. Cette phase se transforme en phase ordonnée B2-TiNi avec une faible quantité de la phase Ti<sub>2</sub>Ni, ceci après un chauffage à 1273K. Ces deux mêmes phases ont été obtenues par Gu et al. après un chauffage à 1373K mais à partir d'une structure biphasée : une phase cristalline et une phase amorphe obtenues après 120 h de broyage [39]. Cependant, le traitement thermique à la même température (1373K) de l'alliage 50Ni-50Ti totalement amorphe obtenu après 16 h de broyage a conduit à la formation de trois composés : NiTi, Ni<sub>2</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Ti et de l'oxyde Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O [40].

Mousavi et al. ont mis en évidence la formation, à partir des poudres élémentaires de Ni et Ti, l'intermétallique NiTi désordonné et nanocristallin après 60 h de broyage [41]. Ce temps est six fois plus élevé que celui trouvé par Takasaki [38]. Cette différence peut être

attribuée aux différentes conditions de broyage mais aussi à la granulométrie des poudres de départ. En effet, la taille des poudres initiales utilisées par Mousavi est de 80  $\mu\text{m}$  pour le Ni et de 200  $\mu\text{m}$  pour le Ti, alors que celles utilisées par Takasaki sont respectivement égales à 40  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$  pour le Ti et le Ni. Afin d'obtenir l'intermétallique B2-NiTi de structure ordonnée, les auteurs ont procédé à un recuit à 1173 K de la poudre NiTi broyée pendant 60 h. Ils ont observé que le degré d'ordre à grande distance augmente avec l'augmentation du temps de maintien. La mise en ordre est accompagnée par un accroissement de la taille des grains et à une diminution des microdéformations et de la microdureté (tableau 1.4).

Différents traitements	Taille de grain (nm)	Distorsion de réseau	Ordre à grande distance (OGD)	Dureté (Hv)
60h de broyage	25	1.2	-	922
60h de broyage +30mn de recuit	62	0.14	0.63	760
60h de broyage +60mn de recuit	95	0.09	0.94	624

**Tableau 1. 4 :** Paramètres de la phase NiTi après différents traitements [41].

### 1.7.2.2 Atomisation et hydratation-déshydratation

Afin d'envisager le renfort des joints de brasure par un alliage à mémoire de forme, Fouassier [42] a préparé des poudres NiTi par deux méthodes : atomisation et hydratation-déshydratation. Les poudres NiTi obtenues par atomisation à partir d'un barreau NiTi ont une forme sphérique et présentent une distribution des particules non uniforme (de grosses particules de taille  $> 20 \mu\text{m}$  et de petites particules de taille  $< 1 \mu\text{m}$ ). L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence l'état austénitique (B2-NiTi) à température ambiante et aucun pic correspondant à la phase martensitique n'a été détecté. En revanche, celles obtenues par hydratation- déshydratation à partir de fils NiTi ont une forme angulaire et la distribution de la taille des particules est large. Après l'étape d'hydratation, les poudres ont été broyées afin de diminuer leurs tailles puis ont subi un traitement thermique à différentes températures dans le but de transformer l'hydruure NiTi en intermétallique NiTi. La diffraction des rayons X a montré, en plus de la phase austénite (B2-NiTi), la présence de pics de diffraction de faible

intensité correspondant à la phase R et à la phase  $\beta 19'$  (martensite). La formation de la martensite a été attribuée aux chocs billes-poudre-parois de la jarre lors du broyage. La différence majeure entre ces deux méthodes est que dans le cas de l'atomisation, l'alliage passe par l'état liquide alors que dans celui du procédé hydruration-désydruration, l'alliage reste en permanence à l'état solide.

### 1.7.2.3 Frittage

Plusieurs méthodes de consolidation ont été utilisées pour produire l'intermétallique NiTi. Le recours à ces techniques impliquant une étape de broyage constitue une solution prometteuse pour améliorer la réaction entre les éléments de poudres. L'utilisation de poudres nanostructurées caractérisée par une énergie mécanique stockée élevée facilite la réaction entre les éléments de poudres lors de la consolidation. Le frittage compte parmi ces méthodes de consolidation utilisées pour produire l'intermétallique NiTi.

Maziarz et al. [43] ont étudié la possibilité de synthétiser l'alliage NiTi par mécanosynthèse et par frittage à l'aide d'une presse à chaud. L'alliage Ni-49.7Ti a été préparé par broyage mécanique et différentes étapes de broyage ont été étudiées. Un alliage presque entièrement amorphe a été obtenu après 32 h de broyage. Après compaction à 1000°C sous une pression de 35 MPa, l'échantillon a subi un recuit à 1000°C pendant 28 h suivi d'une trempe rapide à l'eau. Une structure multiphasée composée de  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_2Ti$  et NiTi a été formée. La phase B2-NiTi subit la transformation martensitique réversible à une température  $M_s$  supérieure à 172°C. L'analyse des échantillons obtenus montre que la composition chimique moyenne des grains individuels est la suivante: Ti-49.7 at.%, Ni-47.76 at.% et Fe-2.54 at.%. La présence du fer a été attribuée à un effet de contamination par les outils de broyage. Une seconde phase entre les grains de l'intermétallique B2-NiTi a été identifiée comme étant la phase  $Ni_3Ti$  (Fig. 1.16). Cette dernière a été trouvée dans d'autres zones de l'échantillon. Les analyses effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) sur des échantillons frittés ont confirmé la présence de la martensite 4H (Fig. 1.17) à l'intérieur des grains fins de la phase B2-NiTi.

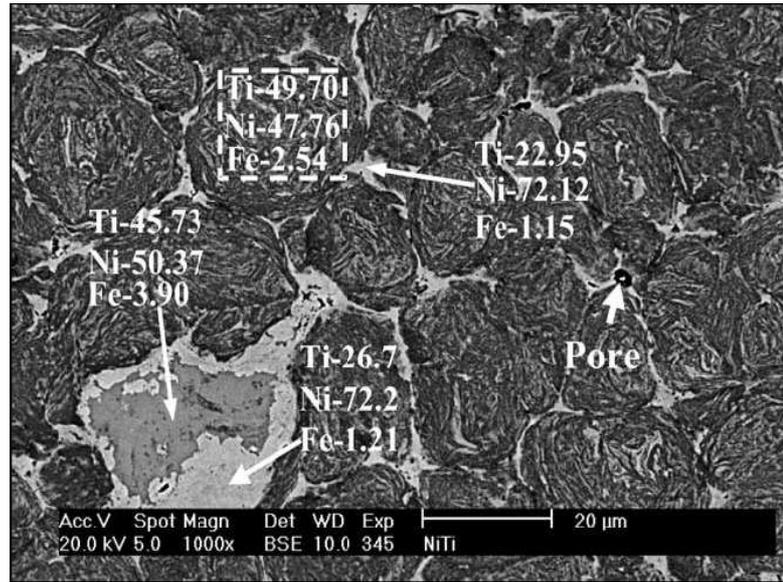


Figure 1. 16 : Microstructure de l'échantillon compacté à chaud et recuit à 1000°C pendant 28 h puis trempé à l'eau [43].

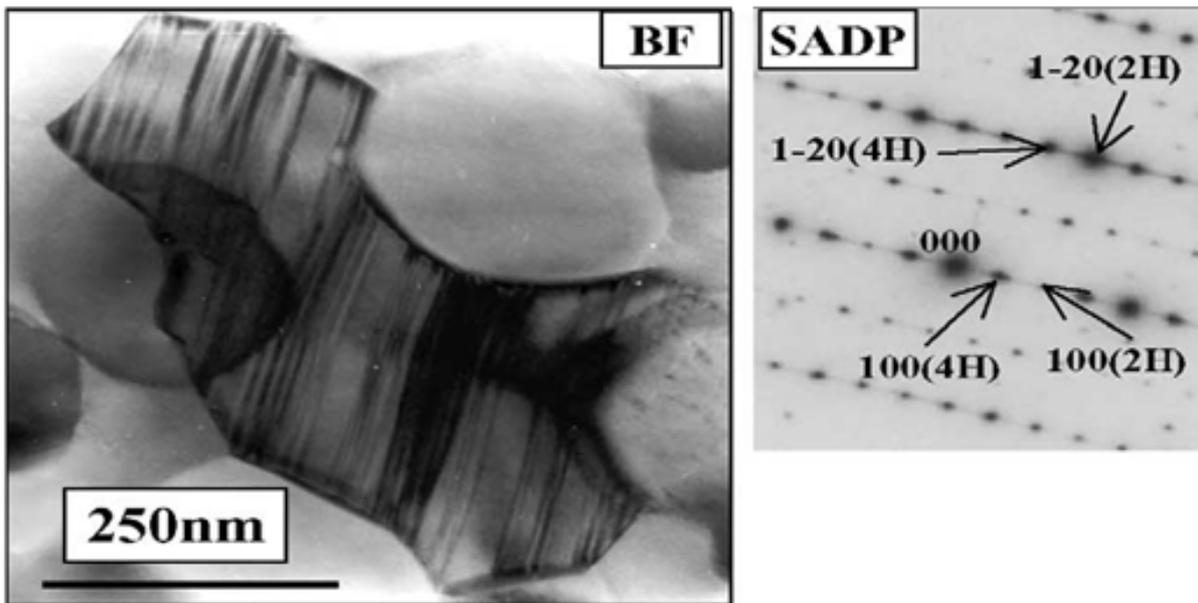


Figure 1. 17 : Microstructure d'un grain de martensite et le cliché de diffraction électronique de la zone sélectionnée de l'échantillon [43].

### 1.7.2.4 Extrusion activée mécaniquement

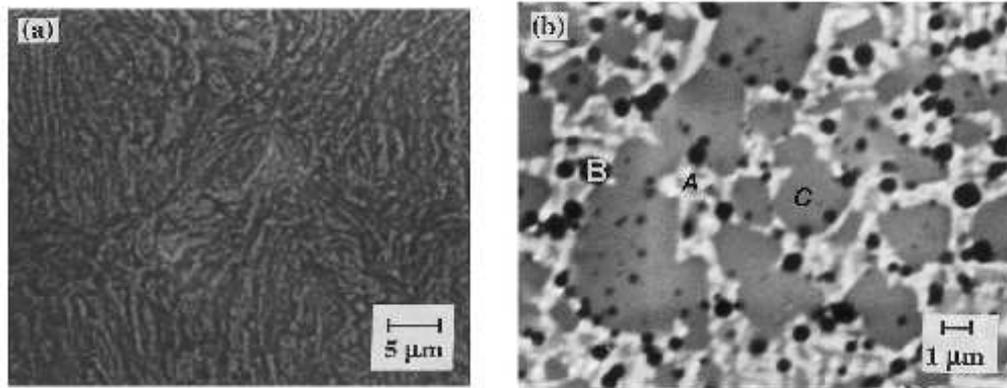
Récemment, Neves et al. [44, 45] ont proposé une approche alternative à la synthèse d'alliages NiTi par extrusion activée mécaniquement nommée MARES (Mechanically Activated Reactive Extrusion Synthesis). Ce nouveau processus est la combinaison de deux étapes. La première étape consiste à activer mécaniquement les poudres dans un broyeur planétaire, à partir des poudres élémentaires pures de Ti et de Ni avec un rapport stœchiométrique de 1:1. La seconde étape est de compacter la poudre par extrusion à chaud. Le produit final obtenu est sous forme de fils. La température maximale d'extrusion choisie a été limitée à  $T_{\text{extru}} = 700 \text{ °C}$  en raison du système de chauffage utilisé. La brève durée de broyage (4 h) évite la contamination du produit final par les outils de broyage. Elle favorise la formation d'une structure lamellaire et induit un gradient chimique à l'échelle nanométrique. Aucune phase intermétallique n'a été détectée par DRX pour les poudres broyées (Fig. 1.18). Les phases obtenues par expulsion à 600 et 700°C sont identiques : TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi<sub>3</sub> ainsi que le Ti et le Ni purs. La phase principale obtenue est TiNi<sub>3</sub> pour  $T_{\text{extr}} = 600 \text{ °C}$  et Ti<sub>2</sub>Ni pour  $T_{\text{extr}} = 700 \text{ °C}$ , TiNi étant toujours la phase intermétallique minoritaire. Une meilleure densification (95%) est observée à  $T_{\text{ext}} = 700 \text{ °C}$ . La dureté obtenue dans ce cas est de 682 Hv. Des microstructures plus homogènes et une réduction du pourcentage des phases intermétalliques secondaires ont été obtenues après un traitement thermique à 950°C/24 h suivi d'une trempe à l'eau. La phase prédominante est TiNi. La densité relative et la microdureté sont respectivement égales à 97 % et 682 Hv.

### 1.7.2.5 Frittage flash (SPS)

Le procédé frittage flash dit SPS (Spark Plasma Sintering) utilise un courant de forte intensité assisté d'une pression pour synthétiser et consolider des poudres.

Au cours du broyage de la poudre équimolaire NiTi, un alliage amorphe est obtenu, après 20 h de broyage [46]. La poudre broyée est versée dans un moule en graphite puis comprimée sous vide à 900 et 1100°C pendant 10 mn sous une pression de 50 MPa par SPS. La micrographie MEB de l'échantillon compacté à 900 °C (Fig. 1.17.a) montre la formation d'une structure lamellaire tandis que celle compactée à 1100°C présente trois zones avec différents contrastes (Fig. 1.19.b). Aucune porosité n'a été observée pour les deux échantillons. Les résultats de la microanalyse X et de la diffraction des RX montrent l'existence de trois phases qui sont Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi et NiTi<sub>2</sub> dans le cas des deux échantillons (voir tableau 1.4). La microdureté de l'échantillon fritté à 900°C est de 1076 Hv. Elle est

supérieure à celle de l'échantillon compacté à 1100°C. Cette différence est attribuée à la réduction de la taille des grains et à l'existence de la phase NiTi<sub>2</sub> dont la dureté est supérieure à 600 Hv à température ambiante [47].

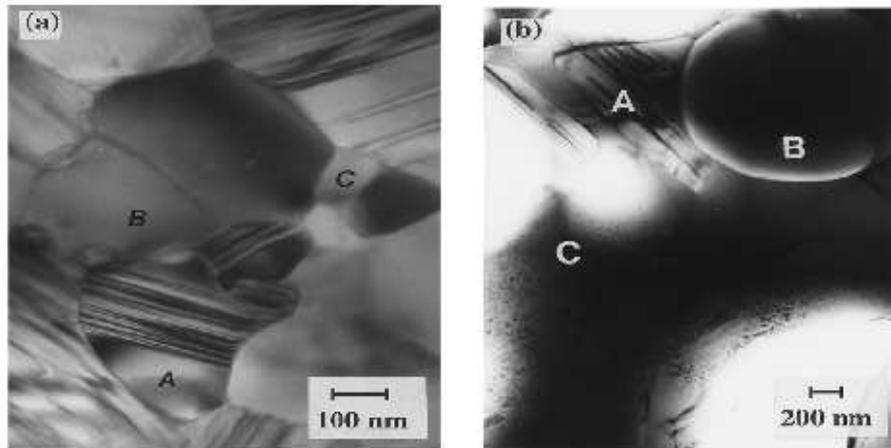


**Figure 1.19:** Images MEB des échantillons obtenus par SPS à différentes températures (a) 900°C (b) 1100°C, (A) Ni<sub>3</sub>Ti (B) NiTi<sub>2</sub> (C) NiTi [46].

Température de frittage (°C)	Phases majoritaires	Phases minoritaires	Microdureté (HV)
900	NiTi <sub>2</sub> +Ni <sub>3</sub> Ti	NiTi	1076
1100	Ni <sub>3</sub> Ti	NiTi+NiTi <sub>2</sub>	635

**Tableau 1.4 :** Différentes phases et microduretés des échantillons compactés à partir de la phase amorphe NiTi obtenue par broyage [46].

Les analyses effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) montrent que les grains de l'échantillon compacté à 900°C sont équiaxes avec une taille comprise entre 50-500 nm (Fig. 1.20). Les grains à structure rayée (Fig. 1.20.a : zone A) correspondent à la phase Ni<sub>3</sub>Ti. La phase dépourvue de toute structure interne (Fig. 1.20.a : zone B) avec une taille de grains de 200 nm correspond à NiTi<sub>2</sub>. Le grain de taille inférieure à 100 nm (Fig.1.20. a : Zone C) correspond à la phase NiTi. En ce qui concerne l'échantillon compacté à 1100°C, la surface rayée (Fig. 1.20.b : zone A) correspond également à Ni<sub>3</sub>Ti. La phase à structure ronde (Fig. 1.20.b : zone B), correspond à NiTi<sub>2</sub>. Les grains constitués de tâches correspondent à la phase B2-NiTi (Fig. 1.20.b : zone C).



**Figure 1.20:** Images MET des échantillons obtenus par SPS à différentes températures (a) 900 °C (b) 1100 °C [46].

#### 1.7.2.6 Procédé SHS (combustion auto-entretenue)

La combustion auto-entretenue dite réaction SHS (Self-propagation High-temperature Synthesis) est caractérisée par la propagation d'une onde de chaleur (exothermique) auto-entretenue (auto-propagation) à grande vitesse permettant la synthèse en une seule étape d'un composé pur. Les réactions SHS regroupent les réactions chimiques qui utilisent l'exothermicité de la réaction chimique pour s'auto-entretenir et convertir les réactifs en produits. Ces réactions sont une généralisation des réactions de combustion qui sont des réactions chimiques exoénergétiques entre un réducteur et un oxydant gazeux. En effet, les réactions SHS peuvent être des réactions de type solide-solide, solide-liquide ou solide-gaz.

Goh et al. [48] ont synthétisé NiTi monophasé à partir de poudres élémentaires via une combustion auto-entretenue (SHS). Le mélange NiTi nanocristallin, obtenu après 75 h de broyage est constitué des éléments purs Ni et Ti, a été utilisé comme agent réactif. Trois rapports de compositions NiTi ont été étudiés :

- 0 wt.% d'agent réactif + 100 wt.% de poudres élémentaires de Ni et Ti.
- 25 wt.% d'agent réactif + 75 wt.% de poudres élémentaires de Ni et Ti.
- 50 wt.% d'agent réactif + 50 wt.% de poudres élémentaires de Ni et Ti.

Les réactifs ont été compactés uniaxialement sous forme de pastilles de 12.1 mm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur par l'intermédiaire d'une presse hydraulique. Les températures de préchauffage sont fixées à 25, 200 et 300°C. Les poudres compactées sont placées dans un four à induction qui a été utilisé pour préchauffer et maintenir le réactif

compacté à une température constante. La source d'inflammation est un arc plasma et le produit compacté a été maintenu sous atmosphère d'argon pour le protéger contre l'oxydation.

La formation des intermétalliques a été expliquée en suivant la fraction volumique de différentes phases obtenues par le procédé SHS en fonction du pourcentage de l'agent réactif nanocristallin (Fig. 1.21). En effet, les phases dominantes de l'échantillon NiTi<sub>100%</sub> sont B2-NiTi et β19'-NiTi. Cependant, des phases secondaires ont été détectées telles que le Ti<sub>2</sub>Ni et le Ni. La présence du Ni dans l'échantillon NiTi<sub>100%</sub> est due à l'insuffisance du taux d'autodiffusion et d'interdiffusion entre le Ni et le Ti liée à la basse température de combustion. L'addition de 25 wt.% de l'agent réactif nanocristallin conduit à l'augmentation du pourcentage des phases B2-NiTi et β19'-NiTi par 10 % Vol et élimine le Ni. Avec l'augmentation de l'agent réactif nanocristallin (50 wt. %), une phase secondaire Ni<sub>3</sub>Ti prend naissance. Ainsi, le broyage mécanique augmente l'énergie emmagasinée et diminue les barrières d'activation lors de la réaction de combustion. L'ajout de l'agent réactif nanocristallin modifie alors la cinétique de transformation de phase induite par le procédé SHS et mène à la formation de l'intermétallique NiTi.

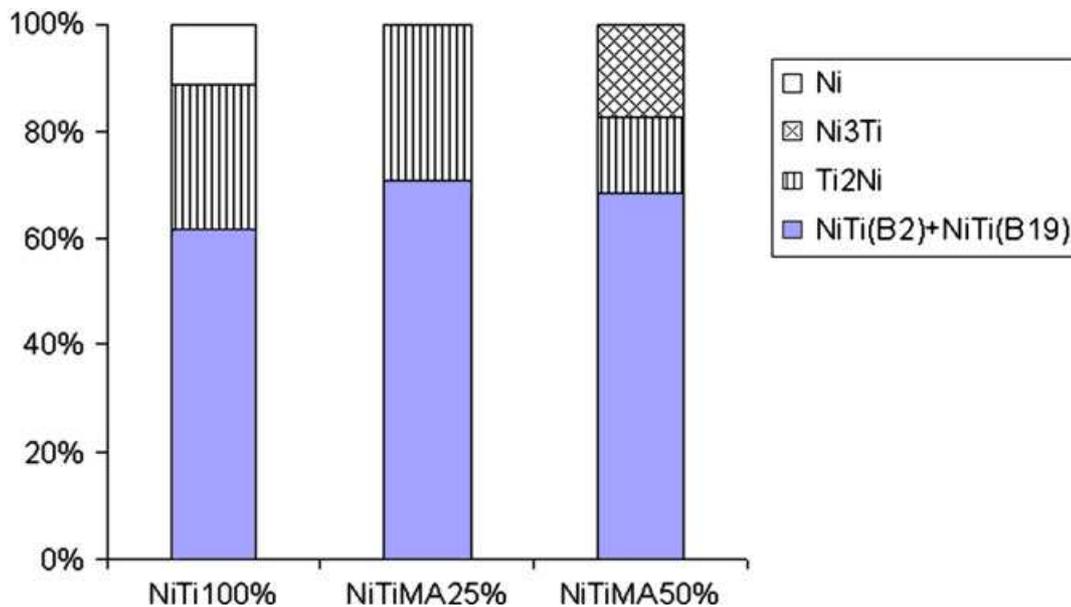


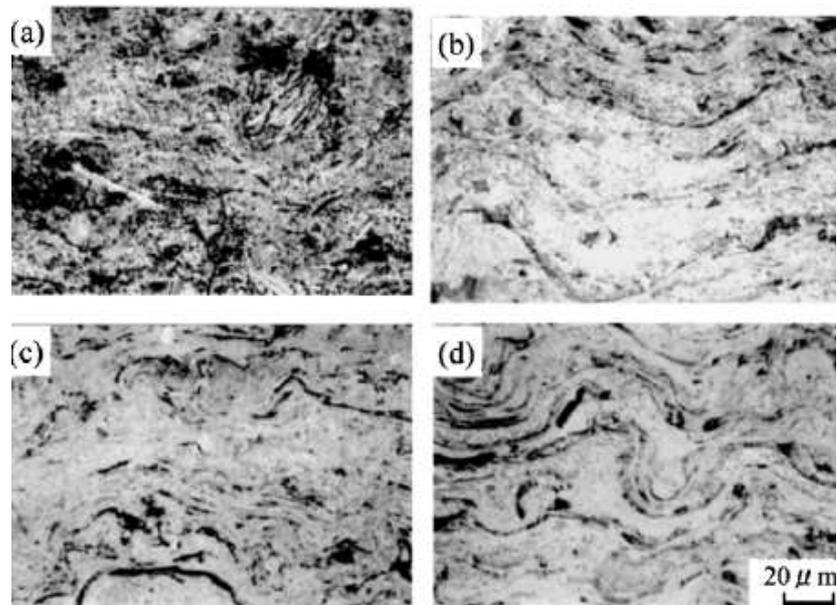
Figure 1.21 : Rapport de la composition chimique des produits obtenus par le procédé SHS [48].

### 1.7.2.7 Elaboration de l'intermétallique NiTi par projection

En plus de ses qualités comme alliage à mémoire de forme, l'alliage NiTi présente aussi une résistance élevée à l'érosion et à la corrosion. L'application de ce composé comme

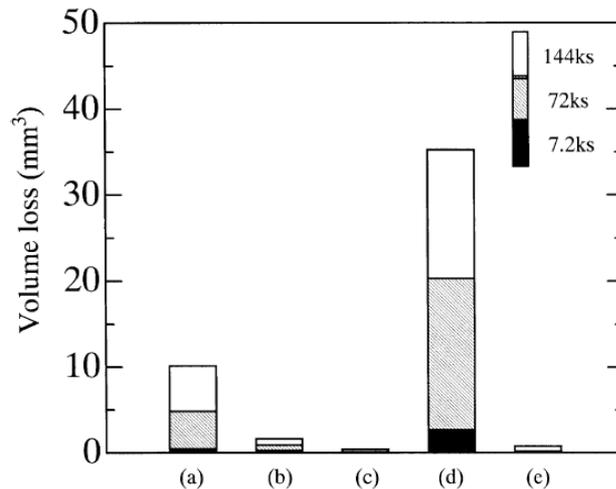
revêtement est une méthode efficace pour empêcher l'érosion. En effet, pour préparer un revêtement NiTi, différentes techniques de projection ont été utilisées tels que le soudage ou OLW (over-laying welding) [49], la projection plasma sous vide ou VPS (Vacuum plasma spraying) [50-51] et la projection hybride plasma-laser ou LPHS (laser plasma hybrid spraying) [51].

Après projection plasma sous vide (VPS) de la poudre Ni-Ti broyée pendant 20 h, Hiraga et al.[51] ont confirmé l'existence des phases B2-NiTi et  $\beta 19'$ -NiTi. Ils ont estimé que l'alliage est formé lors du passage des poudres dans la flamme du plasma. En revanche, aucune phase n'a été formée dans le cas de la projection VPS des poudres pures non broyées [50]. La résistance à l'érosion du revêtement obtenu à partir de la poudre broyée est 20 fois plus élevée que celle obtenue à partir des poudres non broyées. Par ailleurs, ces auteurs ont montré que la porosité diminue avec l'augmentation de la puissance du plasma (Fig. 1.22). Ils ont constaté que le revêtement obtenu avec une puissance de plasma de 13 kW n'est pas homogène et sa dureté fluctue entre 500 et 900 Hv. Cependant, les résultats obtenus par le procédé LPHS a révélé que l'intensité de la phase B2-NiTi a augmenté par comparaison à celle du revêtement obtenu par VPS. Ceci signifie que cette phase est favorablement produite par irradiation laser.



**Figure 1. 22:** Section transversale du revêtement VPS obtenu à partir de la poudre broyée Ti50-Ni50 %at. (a) 13 kW, (b) 23 kW, (c) 28kW et (d) 31 kW [51].

Les tests d'érosion ont montré que la perte de volume du revêtement obtenu à partir des poudres broyées est plus faible que celle du revêtement obtenu à partir des poudres non broyées (Fig. 1.23). Ceci peut être expliqué par la force d'adhésion au revêtement qui est plus élevée pour la poudre broyée.



**Figure 1.23 :** Courbe de perte de volume (a) substrat Ti-6Al-4V (b) projection (VPS) de la poudre broyée (c) projection (LPHS) de la poudre broyée (d) projection (VSP) de la poudre non broyée (e) projection (LPHS) de la poudre 50Ni-50Ti non broyée [51].

La projection à froid a été aussi utilisée pour l'élaboration d'alliages Ni-Ti. Le problème majeur des revêtements NiTi obtenus par projection à froid est l'existence des pores. En effet, suite à la projection à froid sous air de la poudre broyée NiTi, une structure lamellaire poreuse a été obtenue [50]. Cette structure lamellaire est constituée d'éléments de départ Ni et Ti. Elle est en accord avec celle obtenue après broyage mécanique. La porosité a été attribuée à deux facteurs : (i) la forte réaction des particules avec l'oxygène (ii) la faible vitesse des particules de NiTi lors de la projection et leur résistance à l'air environnant. Par ailleurs, Li et al. [51] ont réussi à projeter à froid le Ti pur. Ils ont reporté que la réactivité de la surface de Ti entraîne la formation d'un revêtement poreux.

La première difficulté d'obtenir un domaine NiTi monophasé par différentes techniques d'élaboration peut être expliquée par des considérations thermodynamiques. L'énergie libre de Gibbs de la formation de toutes les phases intermétalliques stables du système Ni-Ti est indiquée sur la figure 1.24. Il est considéré que, même si toutes les phases montrent une énergie libre de Gibbs négative sur une large plage de température, les forces

motrices de la formation des phases  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  et  $\text{NiTi}_2$  sont plus fortes que celle de la phase  $\text{NiTi}$ . En outre, d'après le diagramme d'équilibre Ni-Ti, la formation de  $\text{NiTi}_2$  peut avoir lieu par la réaction eutectique à  $942^\circ\text{C}$  ou péritectique à  $984^\circ\text{C}$  qui se produit à des températures relativement basses et impliquant une phase liquide. Pour cette raison, le traitement thermique est nécessaire après le processus de synthèse pour obtenir une homogénéisation.

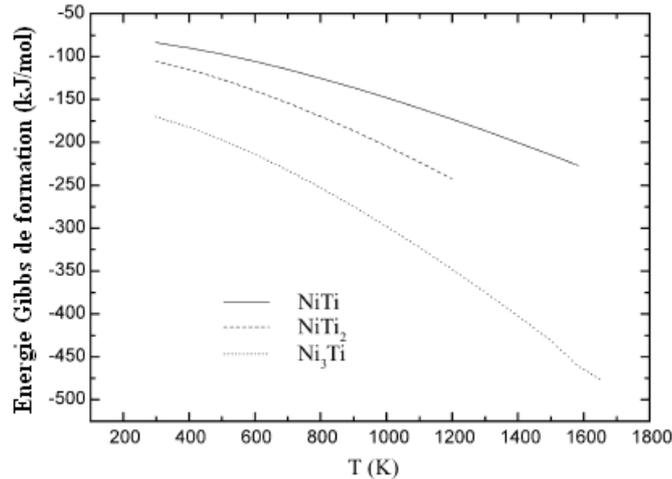


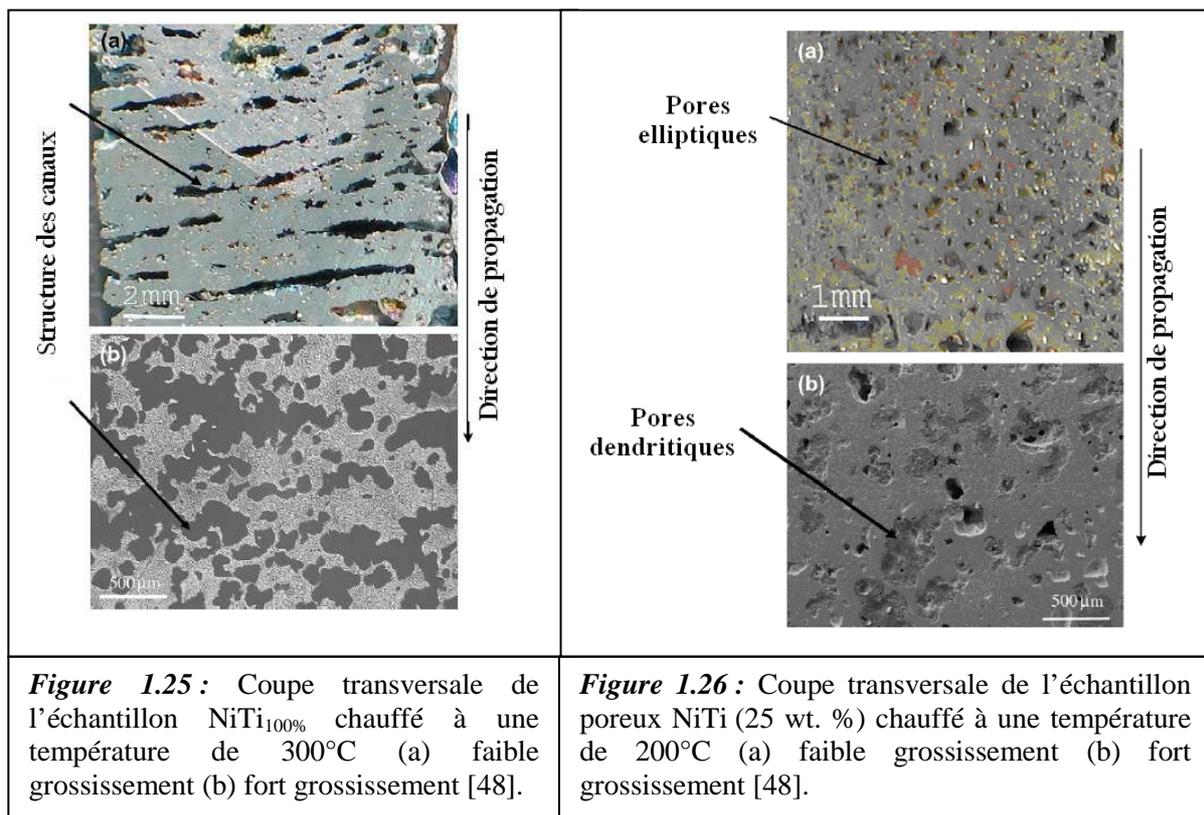
Figure 1.24 : Energies libre de Gibbs de formation de l'intermétallique stable  $\text{NiTi}$  [54].

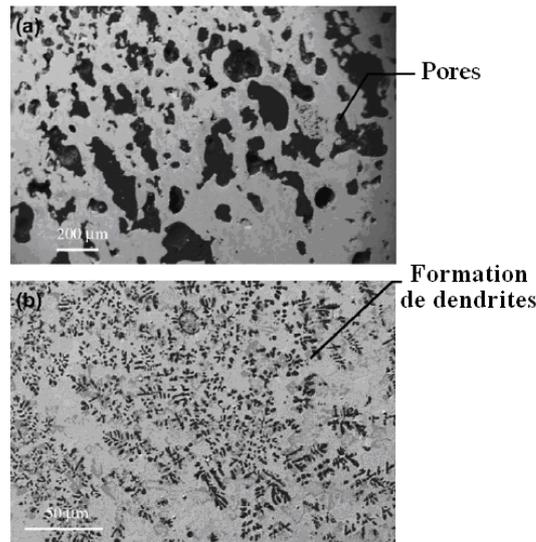
La deuxième difficulté rencontrée dans l'élaboration des alliages  $\text{NiTi}$  est d'obtenir des matériaux denses. En effet, la présence de pores est la conséquence de plusieurs facteurs : la porosité originale des produits comprimés, l'effet Kirkendall et l'effet capillaire pendant la période où une phase liquide est formée.

### 1.7.3 Etude de la porosité de l'alliage $\text{NiTi}$

Les réactions autoentretenues permettent l'élaboration des composés avec une porosité élevée. En effet, l'échantillon poreux synthétisé par SHS provenant de  $\text{NiTi}_{100\%}$  (cf. paragraphe 1.7.2.6) montre des rangées de cavités circulaires distribuées le long de la direction perpendiculaire à la direction de propagation. La taille des canaux s'étend de 1 à 2.5 mm avec une porosité générale de 43 % en volume (Fig. 1.25). L'addition de 25 wt.% de l'agent réactif nanocristallin modifie entièrement la structure morphologique du produit final. La forme des pores est quasi-circulaire ou elliptique (Fig. 1.26). À des températures de préchauffage de  $200$  et  $300^\circ\text{C}$ , la taille moyenne des pores est comprise entre  $100$ - $600 \mu\text{m}$  avec une porosité générale de 52-55% vol. L'augmentation du pourcentage de l'agent réactif nanocristallin à 50 wt.% produit rapidement des pores de taille comprise entre  $100$ - $500 \mu\text{m}$  avec une porosité générale de 58 % vol à température ambiante (Fig. 1.27.a). Cependant, à

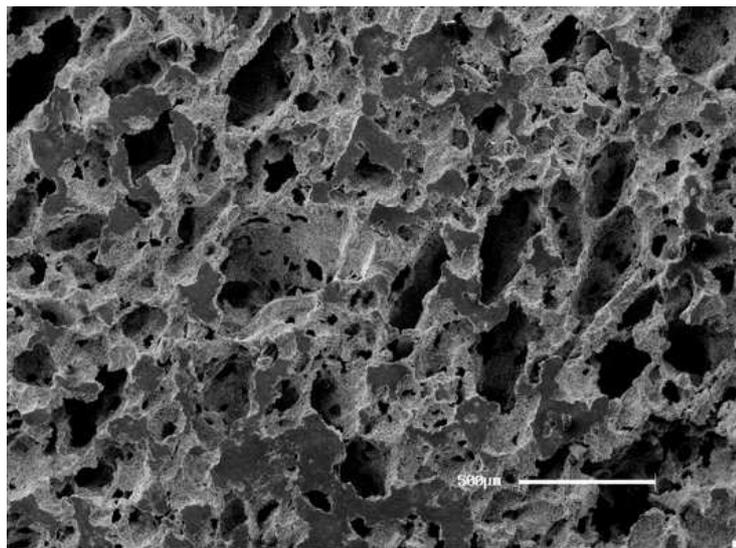
une température de préchauffage fixée à 200° C, une partie dense a été produite (Fig. 1.27.b). La structure est composée de nombreuses petites branches sous forme dendritique. La formation des pores par SHS peut être attribuée au flux du gaz, à la porosité initiale, à la réaction de diffusion et à la formation de phases liquides lors de la synthèse de combustion [55]. Durant le processus de SHS, il y a un fort gradient thermique à travers la combustion dans la direction de propagation. La phase liquide générée pendant la combustion découlera inévitablement le long de la direction de propagation. Pendant que le liquide coule, des pores se forment [56]. En utilisant la poudre nanocristalline, une forte réaction exothermique se produit avec la petite taille des cristallites (de l'ordre de 10 nm). L'angle de contact entre le solide et le liquide augmente dans le réactif et donc la fraction du liquide augmente aussi. Ceci produira alors de plus grandes forces capillaires pour attirer les particules ensemble dans le réactif [57]. Par conséquent, la plupart des canaux ovales se transforment en petits pores. Avec l'augmentation de l'agent réactif (50 wt. %), le mélange réactif absorbe l'énergie superflue de l'agent de réaction ce qui mène à une augmentation de la fraction de la phase liquide. Les vides sont ensuite comblés par étalement du liquide qui produit un NiTi dense formé de dendrites après solidification. En utilisant 50% de l'agent réactif, qui possède une densité de défauts élevée, le processus SHS peut être initié à des températures beaucoup plus basses (température ambiante). Ceci prouve que les barrières d'activation pour la réaction de synthèse de combustion peuvent être effectivement réduites par l'ajout de l'agent réactif.





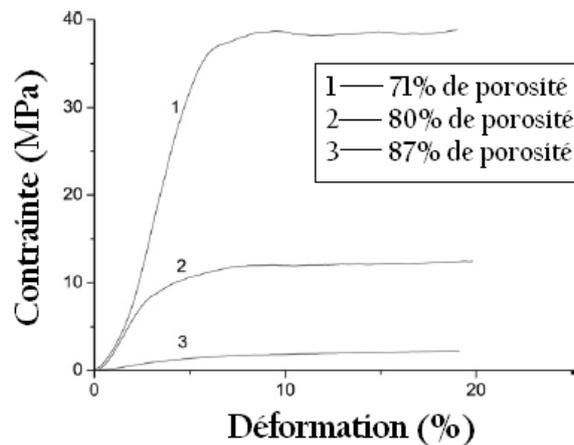
**Figure 1.27 :** Morphologie de la surface de l'échantillon NiTi<sub>MA50%</sub> (a) à température ambiante (b) à 200°C [48].

Xiong et al. [58] ont élaboré l'alliage Ti50-Ni50 (at. %) dans un broyeur planétaire de type Retsch PM 400. La poudre broyée pendant 2 h a été mélangée avec du NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> puis compactée à froid sous une pression de 200 MPa. Les produits comprimés ont ensuite été frittés sous vide en deux étapes. La première étape a été effectuée à 175 °C pendant 2 h. Durant la seconde étape, les produits comprimés ont été chauffés jusqu'à 1000°C et maintenus à cette température pendant 4 h. Après refroidissement, des échantillons spongieux ont été obtenus (Fig. 1.28).



**Figure 1.28 :** Image MEB de l'alliage NiTi (structure spongieuse) [58].

Aucune nouvelle phase n'a été observée par DRX pour la poudre broyée pendant 2 h. Les pics observés sont associés aux poudres élémentaires de Ti et de Ni. Cependant, de nouvelles phases B2-TiNi et  $\beta 19'$ -TiNi apparaissent dans l'échantillon poreux TiNi fritté à haute température. Les résultats obtenus montrent que la résistance mécanique et le module d'élasticité diminuent avec l'augmentation de la porosité. Par ailleurs, l'alliage TiNi spongieux avec une porosité égale à 71% présente un module d'élasticité de 860 MPa et un plateau de contrainte de 38.3 MPa (Fig. 1.29). La contrainte récupérable due à l'effet de mémoire de forme diminue avec l'augmentation de la porosité. Pour des porosités égales à 71 %, 80 % et 87 %, les contraintes récupérables sont respectivement égales à 1.5 %, 1.2% et 0.9 %.



**Figure 1.26:** Courbe contrainte-déformation avec différentes porosités examinées à la température ambiante [58].

## Références

- [1] **P. Bellen, K.C. Hari Kumar, P. Wollants**, *Thermodynamic assessment of the Ni-Ti phase diagram*, Z Metallkd 87 (1996) 972-978.
- [2] **A. Taylor, W. Floyd**, *Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals*, Acta Cryst. 3 (1950) 285.
- [3] **G.A. Yurko, J.W. Barton, J.G. Parr**, *The crystal structure of  $Ti_2Ni$* , Acta Cryst. 12 (1959) 909.
- [4] **T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraishi, T. Saburi**, *Electronic structure and stability of intermetallic compounds in the Ti-Ni System*, Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 166-169.
- [5] **D. Stroz**, *Studies of the R-phase transformation in a Ti-51at.% alloys by transmission electron microscopy*, Scripta Mater. 47, (2002) 363–369.
- [6] **K. Otsuka**, *Introduction to the R-phase transition*, In Engineering aspects of shape memory alloys. Edited by T. W. Duerig, London: Butterworth-Heinemann, (1990), pp. 36-45.
- [7] **S. Miyazaki, K. Otsuka**, *Mechanical behaviour associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  alloy*, Phil. Mag. A48 (1984) 393-408.
- [8] **L. C. Chang, T. X. Read**, *Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals-the gold-cadmium beta phase*, Trans. AIME. 191 (1951) 47-52.
- [9] "Alliages à mémoire de forme (AMF). Vocabulaire et mesure". Paris, AFNOR, Norme NF A 51-080 (1991) 23.
- [10] **Y. Furuya**, *Design and material evaluation of shape memory composites*, J. Intel. Mater. Syst. Str. 7 (1996) 321-330.
- [11] **G. Guenin**, *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques*, vol. M-530 (1996) 1-13.
- [12] **P. Olier**, Thèse de doctorat Université Paris-Sud U.F.R. Scientifiques d'Orsay (1995).
- [13] **M. Cohen, G.B. Olson, P.C. Clapp**, *On the classification of displacive phase transformations*, In proceedings of the international conference on the martensitic transformation. Cambridge- Massachussetes (USA), pp.1-11, (1979).
- [14] **G. Guenin**, Thèse de Doctorat INSA de Lyon (1979).
- [15] **J. W. Christian, G. B. Olson, M. Cohen**, *Classification of displacive transformations: What is a martensitic transformation?*, Conf. Proc. Lausanne-Suisse, 1995. J, Phys IV, Colloque C8, Supplément au journal de physique III, 1995, Vol 5, p. c8-3-c8-10.
- [16] **K. N. Melton**, *Ni-Ti based shape memory alloys*, In Engineering aspects of shape memory alloys. Edited by T. W. Duerig, London: Butterworth-Heinemann, (1990), pp. 21-35.

- [17] **E. Patoor, A. Eberhardt, M. Berveiller**, *Potentiel pseudo-élastique et plasticité de transformation martensitique dans les mono et polycristaux métalliques*, Acta Met. 35 (1987) 2779-2789.
- [18] **J. Ortin, A. Planes**, *Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*, Acta Metall. 36 (1988) 1873-1889.
- [19] **L. J. Petkovski, V. Lazarov**, *Transformation behavior of near-equiatomic Ti-Ni prepared by power metallurgy*, In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997) 335-338.
- [20] **S. M. Green, D. M. Grant, J. V. Wood**, *Shape memory transformation in mechanically alloyed Ni-50at%Ti*, in proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997) 351-356.
- [21] **R. Oshima, M. Tanimoto, T. Oka, F. E. Fujita, Y. Hanadate, T. Hamada, M. Miyagi**, *Martensite transformations and related properties of marmen alloy ribbons prepared by the spinning roll method*, In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982) 749-754.
- [22] **S. Miyazaki, A. Ishida, A. Takei**, *Shape memory characteristics of Ti-Ni thin films formed by sputtering*, In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT92, Monterey, California, USA, (1993) 893-898.
- [23] **D. Treppmann, E. Hornbogen**, *On the influence of thermomechanical treatments on shape memory alloys*, In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997) 211-220.
- [24] **A. P. Jardine, J.S. Madsen, P.G. Mercado**, *Characterization of the deposition and materials parameters of thin-film TiNi for microactuators and smart materials*, Mater. Char. 32 (1994) 169-178.
- [25] **M. Rohde, A. Schüssler**, *On the response-time behaviour of laser micromachined NiTi shape memory actuators*, Sensors and Actuators, A61 (1997) 463-468.
- [26] **A. P. Jardine**, *Cycling times of thin-film NiTi on Si*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 246 (1992) 427-431.
- [27] **S. Ballandras, M. Calin, S. Zissi, A. Bertsch, J.C. André, A. Bourjault, D. Hauden**, *Actionneurs miniatures à alliages à mémoire de forme fabriqués par microstéréolithographie*, Journal de physique III, 6 (1996) 1759-1774.
- [28] **D. Reynaerts, J. Peirs, H. Van-Brussel**, *An implantable drug delivery system based on based shape memory alloys micro-actuation*, Sensors and Actuators, A61 (1997) 455-462.

- [29] **C. LExcellent, H. Benzaoui, S. Leclercq, A. Bourjault**, *Experimental and theoretical study of a tentacle element made a flexure pivot structure and a shape memory alloy actuator wire*, Proc. of the 3th France-Japan congress on mechatronics (Mechatronics'96), vol.2 (1997) 566-576.
- [30] **A. D. Johnson**, *Vacuum-deposited TiNi shape memory film: characterization and applications in microdevices*, J. Micromec. Microeng. 1 (1991) 34-41.
- [31] **A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov, V. A. Barinov**, *Phys. Met. Metall.* 52 (1981) 50.
- [32] **C. C. Koch, D. Pathak and K. Yamada** 1993 in: J. J. De Bardadillo et al. Editors *Mechanical alloying for structural applications*. Materials park, OH: ASM International 205.
- [33] **R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw**, *The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*, J. Non-Cryst. Solids. 76 (1985) 281-302.
- [34] **J. Eckert, L. Schultz**, *Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solutions*, J. Non-Cryst. Solids. 127 (1991) 90-96.
- [35] **K. Yamada, C. C. Koch**, *The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition*, J. Mater. Res. 8 (1993) 1317-1326.
- [36] **Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, G. Martin**, *Ball-milling-induced amorphization in  $Ni_xZr_y$  compounds: A parametric study*, Phys. Rev. B 48 (1993) 14-21.
- [37] **K. Y. Wang, T. D. Shen, H. G. Jiang, M. X. Quan and W. D. Wei**, *Structural evolutions of Ni-Ti systems caused by mechanical alloying in different atmospheres*, Mater. Sci. Eng. A 179- 180 (1994) 215-219.
- [38] **A. Takasaki**, *Mechanical Alloying of the T-Ni System*, Phys. Stat. Sol. 169 (1998) 183-191.
- [39] **W. Gu, C. W. Goh, L. S. Goi, C. S. Lim, A. E. W. Jarfors, B. Y. Tay, M. S. Yong**, *Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni–50Ti alloy*, Mater. Sci. Eng. A 392 (2005) 222–228.
- [40] **M. C. A. Da Silva, A. C. R. Veloso, R. M. Gomes, S. J. G. de Lima, T. A. A. de Melo, F. Ambrozio Filho**, *Microstructural characterization of equiatomic NiTi alloy prepared by high energy milling*, Mater. Sci. Forum, 530-531 (2006) 53-58.
- [41] **T. Mousavi, F. Karimzadeh, M. H. Abbasi**, *Synthesis and characterization of nanocrystallin NiTi intermetallic by mechanical alloying* Mater. Sci. Eng. A 487 (2008) 46-51.
- [42] **Olivier Fouassier**, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1 (2001).

- [43] **W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czeppe**, *Mechanically alloyed and hot pressed Ni–49.7Ti alloy showing martensitic transformation*, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 844-848.
- [44] **F. Neves, I. Martins, J. B. Correia, M. Oliveira, E. Gaffet**, *Mechanically activated reactive extrusion synthesis (MARES) of NiTi*, Mater Sci Eng A 473 (2008) 336-341.
- [45] **F. Neves, I. Martins, J. B. Correia, M. Oliveira, E. Gaffet**, *Reactive extrusion synthesis of mechanically activated Ti-50Ni powders*, Intermetallics 15 (2007) 1623-1631.
- [46] **L. L. Ye, Z. G. Liu, K. Raviprasad, M. X. Quan, M. Umemoto, Z. Q. Hu**, *Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering*, Mat. Sci. Eng. A 241 (1998) 290-293.
- [47] **T. Itsukaichi, S. Ohura, J. G. Cabanas-Moreno, M. Umemoto, I. Okane**, *Characterisation and consolidation of mechanically alloyed 50Ni-50Ti (at.-%) powder mixtures*, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) 799-804.
- [48] **C.W. Goh, Y.W. Gu, C.S. Lim, B.Y. Tay**, *Influence of nanocrystalline NiTi reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi*, Intermetallics 15 (2007) 461-467.
- [49] **R.H. Richman, A.S. Rao, D. Kung**, *Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel*, Wear 181-183 (1995) 80-85.
- [50] **K.S. Zhou, D.Z. Wang, M. Liu**, *A study of the cavitation erosion behaviour of a Ti-Ni alloy coating*, Surf. Coat. Technol. 34 (1987) 79-87.
- [51] **H. Hiraga, T. Inoue, S. Kamado, Y. Kojima, A. Matsunawa, H. Shimura**, *Fabrication of NiTi intermetallic compound coating made by laser plasma hybrid spraying of mechanically alloyed powders*, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 93-100.
- [52] **S. Tria, O. Elkedim, W.Y. Li, H. Liao**, *Ball milled Ni–Ti powder deposited by cold spraying*, J. Alloys Compd. 483 (2009) 334-336.
- [53] **W.Y. Li, C. Zhang, H.-T. Wang, X. P. Guo, H. L. Liao, C.-J. Li, C. Coddet**, *Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying*, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3557-3562.
- [54] **I. Barin**, *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim (Germany): VCH Publishers (1989) 1229.
- [55] **B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li, V. E. Gjunter**, *Synthesis of porous Ni-Ti shape memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure*, Acta Materialia 48 (2000) 3895-3904.
- [56] **Y. H. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li**, *Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis*, J. Alloys Compd. 325 (2001) 259-262.

[57] **J. J. Moore, H. J. Feng**, *Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters*, Prog. Mater. Sci. 39 (1995) 243-273.

[58] **J. Y. Xiong, Y. C. Li, X. J. Wang, P. D. Hodgson, C. E. Wen**, *Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering*, J. mech. Beh. bio.mater. 1 (2008) 269-273.

## **Chapitre 2**

# **Techniques d'élaboration et de caractérisation**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe des diverses techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés morphologiques, structurales et microstructurales : des poudres obtenues par mécanosynthèse, des revêtements par projection à froid, des films minces obtenus par pulvérisation cathodique à magnétron.

## 2.1 Méthodes d'élaboration

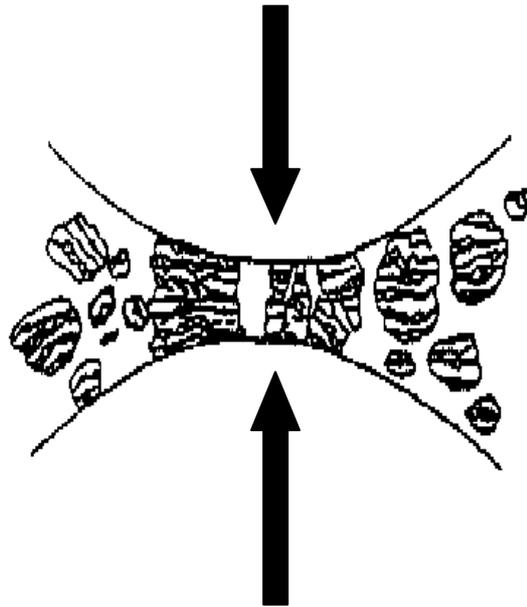
Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées dans le cadre de ce travail de thèse : la mécanosynthèse, la projection à froid (cold spray) et le procédé de déposition par pulvérisation cathodique à magnétron.

### 2.1.1 Mécanosynthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que : la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide, l'électrodéposition et la mécanosynthèse. L'avantage de la mécanosynthèse, par rapport aux autres techniques d'élaboration, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à température ambiante.

#### a) Principe

La mécanosynthèse est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Au cours de ce processus, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (Fig. 2.1). Les particules sont soumises à des déformations plastiques accompagnées d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause de nouvelles fractures des surfaces. Ceci provoque l'augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules environ participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés. Cette technique permet entre autres l'obtention de solutions solides [1-3], d'amorphes [4,5] et d'intermétalliques [6-9].

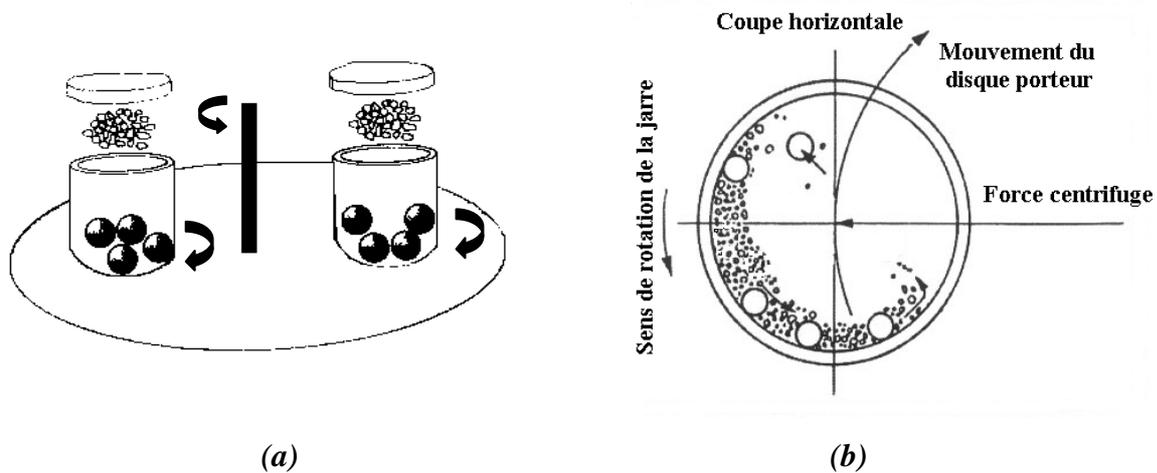


*Figure 2.1* : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.

### **b) Conditions d'élaboration**

Le broyage de nos poudres a été réalisé dans un broyeur planétaire de type Retsch PM400 à partir de poudres élémentaires de Titane (Ti) et de Nickel (Ni) de puretés respectives 99.9 % et 99 %. La granulométrie initiale des poudres est de 150  $\mu\text{m}$  pour le Ti et de 250  $\mu\text{m}$  pour le Ni. Le broyeur est constitué d'un plateau et de quatre jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé (Fig. 2.2.a). La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (Fig. 2.2.b).

Les poudres sont placées dans 4 jarres en acier au chrome de 50 ml de capacité avec deux billes en acier 100C6 de 20 mm de diamètre. La vitesse de rotation des jarres est de 400 tr/min. Le rapport masse billes/ masse poudre est de 13/4, soit 20 g de poudre. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 30 min.



**Figure 2.2 :** Principe de mise en rotation des jarres (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres [10] (b).

### 2.1.2 Projection à froid

La projection à froid (cold spray) est l'un des procédés d'élaboration de revêtements qui possède l'avantage de maintenir la structure initiale de la poudre. Il consiste à déposer, sur un substrat, des particules de poudres métalliques ou non à des vitesses comprises entre 200-1200 m/s [11-15]. Cette méthode de synthèse se réalise à basse température pour éviter l'oxydation, les changements de phase et la croissance des grains.

#### a) Principe

Lors de la projection à froid, un gaz sous haute pression est libéré dans une tuyère de Laval (convergent-divergent) pour atteindre des vitesses supersoniques en sortie du canon. Ce gaz de projection est préchauffé afin d'augmenter sa vitesse d'écoulement dans le convergent-divergent. Une partie de son énergie thermique sera convertie en énergie cinétique. Les particules de poudre, délivrées par le distributeur de poudre, sont injectées axialement dans le flot de gaz, en entrée de tuyère, avant l'écoulement supersonique (Fig. 2.3). La température des particules augmente ainsi, au contact du gaz de projection, en amont du convergent mais de façon limitée car le temps de chauffage est court. Le gaz se détend, en effet, rapidement dans le divergent et se refroidit. Les particules, quant à elles, sont accélérées dans l'ensemble de la partie divergente par le gaz de la projection, tout en restant à des températures inférieures aux températures de fusion du matériau à projeter [16]. Ces particules qui ont une

vitesse élevée adhèrent au substrat et les uns aux autres par déformation plastique formant ainsi un revêtement à l'état solide.

Du fait de la construction du revêtement, la projection à froid permet d'obtenir pour certains matériaux des dépôts denses [17] et présentant une oxydation équivalente à celle de la poudre de départ (avant projection) [16-18].

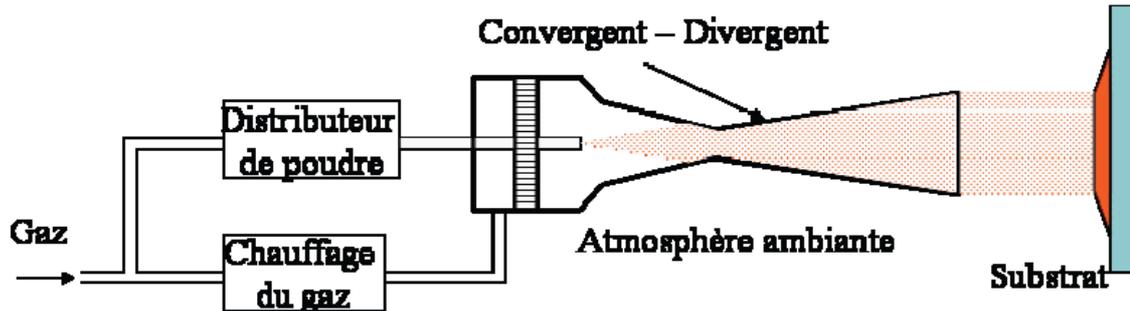


Figure 2.3 : Schéma du procédé de projection à froid.

### b) Paramètres de la projection à froid

La projection à froid a été effectuée au laboratoire LERMPS en utilisant l'appareil (CGT GmbH). Une buse de forme rectangulaire (la sortie de la buse est de 6 mm de diamètre, la gorge est de 2.7 mm de diamètre et la longueur de divergence est de 170 mm) a été utilisée pour préparer le revêtement. L'hélium a été employé comme gaz de propulsion et gaz porteur de la poudre.

Nous avons réalisé la projection à froid à partir de la poudre NiTi broyée pendant 48 h. Nous avons préparé 320 g de poudre NiTi en utilisant les conditions citées dans le paragraphe (2.1.1) afin d'obtenir la quantité nécessaire pour la projection à froid.

Avant projection, les substrats en cuivre de 8 mm et 5 cm de diamètre ont été sablés par des particules d'aluminium de granulométrie de 250  $\mu\text{m}$  pour permettre une bonne adhérence entre le substrat et le revêtement. Les paramètres de la projection à froid sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Diamètre de la buse (mm)	4
Distance de projection (mm)	30
Vitesse transverse de la buse (mm/s)	100
Pas vertical de la buse (mm)	2
Nombre de passes	8
Vitesse de poudrier (tour/min)	0,5
Température de gaz de propulsion (°C)	583
Pression du gaz de propulsion (bars)	15
Débit de gaz porteur (NL/min)	579
Pression de chambre sous vide (mbar)	486

*Tableau 2.1* : Paramètres de la projection à froid

### c) Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus par projection à froid ont d'abord été découpés puis enrobés dans une résine conductrice afin d'avoir une vue en coupe à la fois du dépôt et du substrat (poly Fast). Après enrobage, les échantillons ont été polis mécaniquement sur des papiers abrasifs SiC en utilisant les grades 600, 800, 1200, 2500, 4000 puis sur un drap de feutre imbibé de pâte diamantée de grade 1/4  $\mu\text{m}$ . La finition est assurée par un drap feutre imbibé de silice colloïdale. Entre chaque étape, les échantillons ont été trempés dans un bain d'eau en cuve à ultrasons pendant une minute puis séchés par un courant d'air froid.

#### 2.1.3 Pulvérisation cathodique à magnétron

Pour élaborer des couches minces métalliques, la technique de pulvérisation à magnétron est parfaitement adaptée. Elle consiste à pulvériser une cible d'un matériau et à déposer les particules éjectées sur un substrat.

### a) Principe

Le mécanisme de pulvérisation à magnétron est un processus purement mécanique qui repose sur le principe de la pulvérisation cathodique, pour lequel le dépôt se réalise en trois étapes :

- création d'un plasma (généralement l'argon) dans une chambre sous vide,
- éjection des particules de la cible à pulvériser par bombardement ionique,
- condensation de ces particules sur un substrat.

Dans le cas d'utilisation d'une cathode à magnétron, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique et parallèle à la cible est créé par des aimants placés derrière la cible. Il permet ainsi de confiner les électrons autour de la cathode et d'augmenter le taux d'ionisation du gaz et par conséquent la vitesse du dépôt. Le bombardement ionique n'est donc pas homogène sur l'ensemble de la cible et fait apparaître une zone creuse à l'endroit où les deux champs sont perpendiculaires (Fig. 2.5).

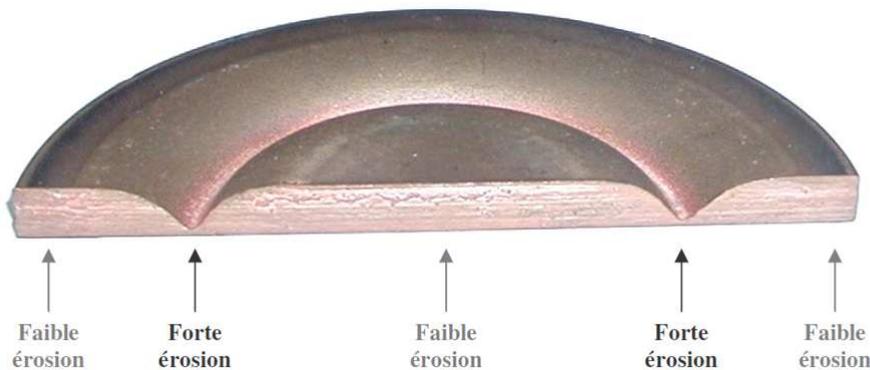


Figure 2.5 : Schéma d'une cible après pulvérisation à magnétron.

### b) Paramètres de la pulvérisation cathodique à magnétron

Le dépôt de l'alliage NiTi élaboré dans une enceinte AC 450 (Alliance concept) a été obtenu à partir de la cible NiTi de structure nanocristalline obtenue par projection à froid (voir paragraphe 2.1.2). Afin d'obtenir une meilleure qualité du dépôt, nous avons choisi de :

- travailler sous une faible pression d'argon pour garantir la stabilité de notre plasma et améliorer la pureté des revêtements ;
- une distance cible-substrat pas trop faible pour avoir une zone homogène de dépôt.

Les conditions de pulvérisation utilisées sont rassemblées dans le tableau 2. 2.

Vitesse de pompage de l'argon	10 l.s <sup>-1</sup>
Distance cible-substrat	6 cm
Vide limite	2×10 <sup>-7</sup> mbar
Débit d'argon	1.08 sccm
Pression d'argon	0,3 Pa
Pression après laminage	3×10 <sup>-6</sup> mbar

**Tableau 2.2 :** Conditions de la pulvérisation cathodique à magnétron.

### c) Préparation des substrats

Nous avons réalisé le dépôt de film sur deux types de substrats : des lames en verre et de silicium. Le silicium Si (100) est de 38 µm d'épaisseur et de résistivité 1×10 Ω.cm<sup>-1</sup>. La lame en verre a une dimension 35×25 mm et une épaisseur de 1 mm. Ces substrats ont été nettoyés à l'acétone pour éliminer les impuretés organiques puis à l'alcool.

## 2.2 Méthodes de caractérisation

### 2.2.1 Granulométrie laser

L'évolution de la granulométrie des poudres renseigne sur les phénomènes de soudage et de fracture et notamment sur les variations, au cours du broyage, de leurs importances relatives.

La distribution granulométrique est mesurée par voie humide à l'aide d'un granulomètre Mastersize 2000 (MALVERN Instruments, UK), qui présente une plage de mesure de tailles des particules de 0.020 à 2000 µm. Pendant la phase de projection, l'injection descendante de la poudre se fait perpendiculairement à l'axe du jet du plasma par l'intermédiaire d'un tube de 1.8 mm de diamètre (interne) et débouche dans le canal de la tuyère à 3 mm en amont de la sortie de la tuyère à une distance de 6 mm de l'axe géométrique de la torche. Cet appareil utilise la diffusion de la lumière d'un rayonnement laser pour mesurer la taille de la poudre.

La taille de la poudre mesurée correspond au diamètre équivalent moyen de la sphère projetée.

### **2.2.2 Microscopie optique**

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique (MO) Olympus OLS 40000, LEXT. Ce dernier nous a permis de faire des observations en coupe transversale de la poudre et du revêtement en 3 dimensions.

### **2.2.3 Microscopie électronique à balayage**

Les observations morphologiques ont été réalisées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage (MEB) de type (JEOL, JSM-6361) et (JEOL, JSM-5800LV). Le premier a été utilisé pour suivre l'évolution morphologique des poudres au cours du broyage. Le deuxième a été utilisé pour étudier la morphologie du revêtement et des films minces obtenus par projection à froid et par pulvérisation cathodique à magnétron. Ces deux instruments sont équipés d'un système de microanalyse aux rayons X (EDS) qui permet une analyse quantitative de la composition chimique des poudres et des dépôts. Toutes les micrographies ont été réalisées en utilisant des électrons secondaires.

### **2.2.4 Microscopie électronique en transmission**

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL 2100 équipé d'une pointe LaB6 et fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV. Des images en champ clair et en champ sombre ont été prises pour obtenir une estimation de la taille des grains de nos alliages ainsi que leur évolution. Des analyses EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) ont été réalisées grâce à un système de détection des RX équipé d'une diode de Si/Li. Pour assurer la désagglomération des poudres, elles ont été broyées dans un mortier contenant de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Après séchage, la grille est introduite dans le porte-objet du microscope électronique à transmission.

### 2.2.5 Diffraction des rayons X

La méthode la plus simple et couramment utilisée pour l'investigation des phases et l'analyse microstructurale est la diffraction des rayons X (DRX). Cette analyse est basée sur l'étude de l'intensité des pics de Bragg et leurs positions d'équilibre. En effet, dans le cas des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges et de faible intensité. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce qui traduit le décalage des pics de Bragg. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction [19].

Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à compteur courbe. Ce diffractomètre comporte d'une part, un tube à anticathode de cobalt, un monochromateur avant en Ge qui permet de sélectionner la raie  $K\alpha_1$  du cobalt de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.1788920$  nm et, d'autre part, un compteur courbe multidétecteur INEL CPS 120 avec une ouverture angulaire de  $2\theta = 120^\circ$ . Nous avons également utilisé un autre diffractomètre D8 Advance de marque Bruker AXS qui utilise la radiation  $K\alpha$  du Co de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.1788920$  nm. On note que l'identification des phases sur les couches minces a été effectuée en mode rasant en utilisant le même diffractomètre. L'angle d'incidence a été fixé à  $5^\circ$ .

Differentes méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la taille des cristallites et du taux de microdéformations à partir de l'élargissement des pics de Bragg. On cite entre autres, la méthode de Warren-Averbach [20], la méthode de Voigt [21], la méthode de Rietveld [22] et la méthode de Williamson-Hall [23]. Parmi ces méthodes, nous avons utilisé la méthode de Williamson-Hall pour l'étude microstructurale des poudres broyées et du revêtement obtenu par projection à froid.

#### a) Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des raies de diffraction (Annexe 1). L'équation de Williamson-Hall est donnée par :

$$B_{vrai}^* = \frac{1}{\varepsilon} + K d^* \quad (2.1)$$

où  $B_{vrai}^* = B \frac{\cos \theta}{\lambda}$  est la largeur en coordonnées réduites,  $\varepsilon$  est la taille apparente des cristallites en nm,  $K$  un coefficient relatif au taux de microdéformations et  $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$  est la distance interréticulaire en coordonnées réduites.

Le diagramme de Williamson-Hall s'établit en traçant  $B_{vrai}^* = f(d^*)$ . Si les points du diagramme s'alignent, l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction (taille des cristallites) et la pente permet d'évaluer le taux de microdéformations du réseau.

#### b) Méthode de Debye-Scherrer [24]

La méthode de Debye-Scherrer a été employée pour le dépôt obtenu par pulvérisation cathodique à magnétron (voir Annexe 1).

### 2.2.6 Mesures d'épaisseurs

Les mesures d'épaisseur du revêtement obtenu par projection à froid ont été effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage qui permet d'évaluer l'épaisseur grâce à une règle graduée. En revanche, l'épaisseur de la couche mince a été déterminée par un profilomètre de type DEKTAK. Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant : un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon. Les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent immédiatement par une variation dans la position verticale de ce stylet, qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analogique-numérique, permet de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil qui assure ensuite le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran de contrôle la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon.

Au cours du dépôt, une marche entre une zone recouverte de dépôt et une autre non recouverte est créée pour déterminer son épaisseur. Cette marche est obtenue grâce à un cache placé sur une extrémité du substrat avant dépôt.

### 2.2.7 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface applicable à tous les solides. Elle est bien adaptée à l'étude des couches minces et des surfaces. C'est une méthode non destructive qui permet l'identification qualitative et quantitative de tous les éléments présents à la surface de l'échantillon à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Thermo Fischer Scientific alpha 110. Il est composé de deux chambres. La première chambre (SAS) sert à la préparation et au dégazage des échantillons. Elle est maintenue sous vide par une pompe primaire Leybold et une pompe secondaire turbo moléculaire Leybold de  $500 \text{ lmin}^{-1}$ . Elle permet d'atteindre des valeurs de vide de  $5 \times 10^{-7}$  mbar. La chambre d'analyse est équipée d'un canon à ions d'argon pour enlever les couches successives d'atomes de la surface à l'aide d'un faisceau directif et focalisé sous une valeur de vide de  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Cette source d'argon est de puissance 3 kW. La chambre d'analyse est maintenue sous vide à l'aide d'une pompe ionique et d'une pompe à sublimation de titane. La chambre d'analyse reste sous ultra-vide à une pression de base  $8 \times 10^{-11}$  mbar. La source d'électrons correspond à un filament d'Aluminium  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) polychromatique de puissance 300 W. L'analyse se fait à température ambiante en maintenant l'échantillon en position horizontale. La surface de la zone irradiée alternativement par le canon à ions et ensuite par la source d'électrons est de  $0.3 \text{ mm}^2$ . Le canon à ions et la source d'électrons sont disposés de façon confocale par rapport à la surface d'analyse. L'appareil dispose de 7 channeltrons pour l'analyse des électrons ré-émis et de lentilles de focalisation et ensuite de photomultiplicateurs pour permettre l'analyse et l'enregistrement du signal. Le logiciel Advantage distribué par Thermo VG scientifique permet l'analyse des résultats.

### 2.2.8 Microdureté Vickers

La microdureté Vickers des poudres broyées et des revêtements a été mesurée à l'aide d'un appareil (Leco, M-400-H1) en utilisant deux charges :

- une charge de 100 g appliquée pendant 15 s sur des poudres enrobées puis polies,
- une charge de 25 g appliquée pendant 15 s sur les poudres (avant et après 48 h de broyage) et le revêtement. Les échantillons ont été enrobés puis polis.

Les valeurs fournies sont une moyenne de 10 mesures et l'erreur a été évaluée en calculant l'écart type  $\sigma$ .

## Références

- [1] **S. Tria**, thèse de Magister (2002) Algérie.
- [2] **F. Z. Bentayeb, S. Alleg, B. Bouzabata, J.M. Grenèche**, *Study of alloying mechanisms of ball milled Fe–Cr and Fe–Cr–Co powders*, J. Magn. Magn. Mater. 288 (2005) 282-296.
- [3] **H. Moumeni, S. Alleg, J. M. Grenèche**, *Formation of ball-milled Fe–Mo nanostructured powders*, J. Alloys Compd. 419 (2006) 140-144.
- [4] **N. Bensebaa, S. Alleg, F.Z. Bentayeb, L. Bessais, J.M. Grenèche**, *Microstructural characterisation of Fe–Cr–P–C powder mixture prepared by ball milling*, J. Alloys Compd. 388 (2005) 41-48.
- [5] **R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw**, *The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*, J. Non-Cryst. Solids 76 (1985) 281-302.
- [6] **I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard**, *Magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying*, J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 885-887.
- [7] **I. Chicina, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek**, *Synthesis and magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying*, J. Alloys Compd. 352 (2003) 34-40.
- [8] **H. Dutta, S. K. Pradhan, M. De**, *Microstructural evolution on ball-milling elemental blends of Ni, Al and Ti by Rietveld's method*, Mater. Chem. Phys. 74 (2002) 167-176.
- [9] **Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa**, *Mechanical alloying of Ni<sub>3</sub>Fe in the presence of Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline germs*, J. Alloys Compd. 434-435 (2007) 485-488.
- [10] **C. Suryanarayana**, *Mechanical alloying and milling*, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184
- [11] **A. Papyrin**, *Cold spray technology*, Adv. Mater. Proc 159, 9 (2001) 49-51.
- [12] **J. Karthikeyan**, *cold spray technology: International status and USA effort*. ABS Industries, Inc. December 2004.
- [13] **H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye**, *Bonding Mechanism in Cold Gas Spraying*, Acta Mater. 51 (2003) 4379-4394.
- [14] **S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, M. Rrein**, *Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena*, Aero. Sci. Tech. 9 (2005) 582-591.
- [15] **T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi, H. Kreye**, *Development of a generalized parameter window for cold spray deposition*, Acta Mater. 54 (2006) 729-742.

- [16] **T. Stoltenhoff, H.Kreye, H.J. Richter**, *An analysis of the cold spray process and its coatings*, J. Therm. Spray. Techno. 11 (2002) 542-550.
- [17] **T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, R. E. Teets, J. J. Moleski, D. W. Gorkiewicz, R. P. Tison, D. R. Marantz, K. A. Kowalsky, W. L. Riggs II, P. H. Zajchowski, B. Pilsner, R. C. McCune, K. J. Barnett**, *Kinetic spray coatings*, Sur. Coat. Tech. 111 (1999) 62-71.
- [18] **K. Hyun-Ki, K. Suk Bong**, *Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray*, Scrip. Mater. 49 (2003) 1169-1174.
- [19] **L. Lu, M. O. Lai**, *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publishers 12. (1998).
- [20] **B. E. Warren, B. L. Averbach**, *The effect of cold-work distortion on X-ray patterns*, J. Appl. Phys. 21 (1950) 595-600.
- [21] **J. I. Langford**, *the use of the voigt function in detremining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition*, in "accuracy in powder diffraction II", E. Prince and J. K. Stalick, ed., NIST spec. Publ. 846 (1992) 110-126.
- [22] **H. M. Rietveld**, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structure*, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71.
- [23] **G. K. K. Williamson et Hall**, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metall. 1 (1953) 22-31.
- [24] **H.P. Klug, L.E. Alexander**, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1974.

## **Chapitre 3**

# **Elaboration de l'alliage 50Ni-50Ti par mécanosynthèse**

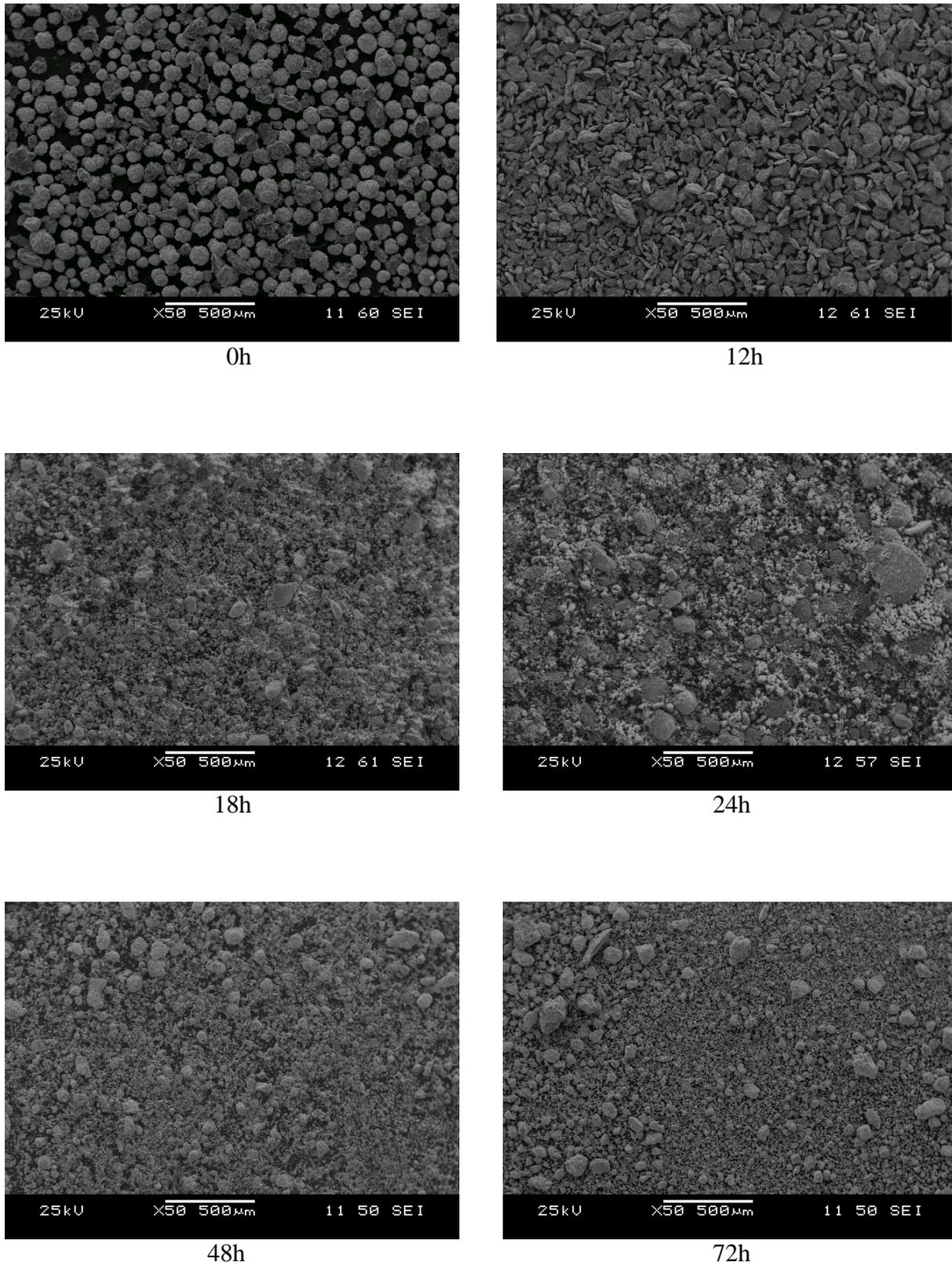
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par mécanosynthèse du mélange NiTi. Pour suivre l'évolution morphologique et la distribution en taille des particules des poudres obtenues, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et le granulomètre laser. Afin d'étudier l'évolution structurale et microstructurale, le phénomène d'interdiffusion entre les différents éléments ainsi que la formation de l'alliage au cours du broyage, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). L'évolution de la dureté du mélange en fonction du temps de broyage est aussi abordée.

### 3.1 Etude morphologique

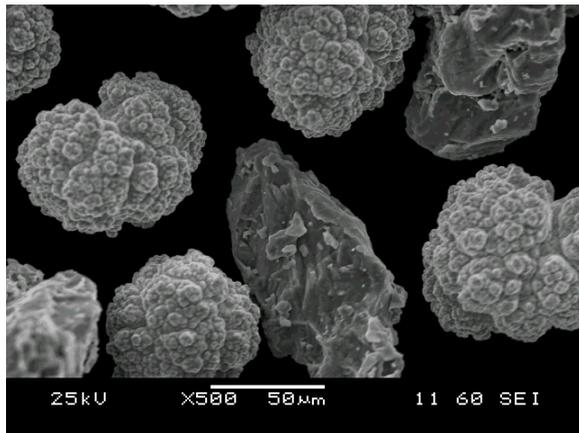
L'évolution morphologique des particules de poudres broyées a été suivie par microscopie électronique à balayage comme le montrent les figures 3.1 et 3.2.

Avant broyage, la poudre de Ti se présente sous forme angulaire tandis que la poudre de Ni se présente sous forme sphérique (Figs. 3.1 et 3.2).

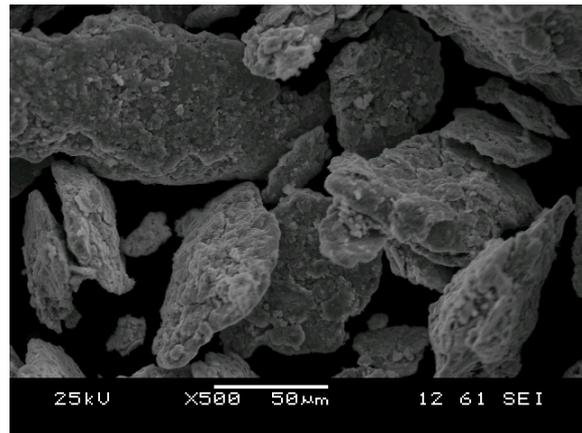
Après 12 h de broyage, la micrographie MEB montre une large distribution de la taille des particules (Fig. 3.1). Ces dernières sont sous forme de plaquettes allongées de dimensions irrégulières dues aux déformations plastiques induites par les chocs entre billes et billes-parois des jarres (Fig. 3.2). Ce comportement, qui est caractéristique des mélanges ductiles-ductiles, correspond au premier stade de la mécanosynthèse [1-3]. Durant ce stade les plaquettes sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ. Après 18 h de broyage (Fig. 3.1), on observe un changement drastique de la morphologie et de la taille des particules de poudre par rapport aux premiers temps de broyage. En effet, les particules de poudre obtenues sont plus fines et adoptent une forme bien arrondie. Au fur et mesure que le temps de broyage augmente (24 h), les particules de poudre sont de plus en plus fines et sont presque homogènes avec l'existence d'agglomérats (Figs. 3.1 et 3.2). Ces derniers sont formés de très fines particules. Pour des temps de broyage plus longs (48-72 h), une faible distribution en taille des particules s'établit avec l'existence de plus en plus d'agglomérats (Figs. 3.1 et 3.2).



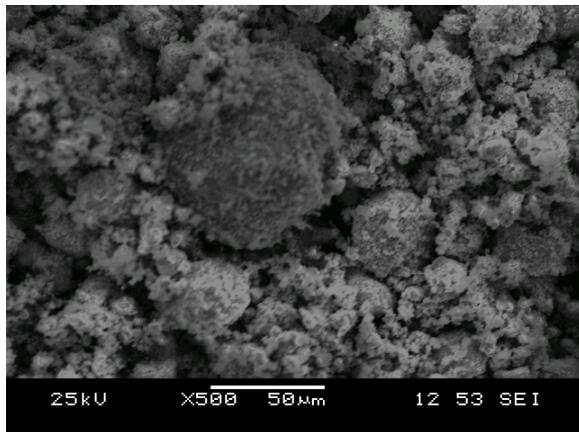
*Figure 3.1* : Evolution morphologique de la poudre 50Ni-50Ti en fonction du temps de broyage (G 50).



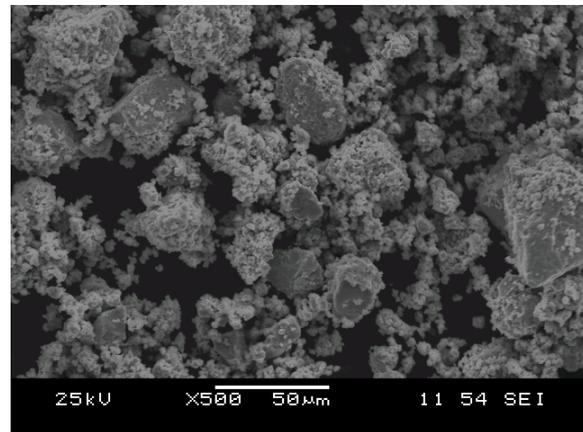
0h



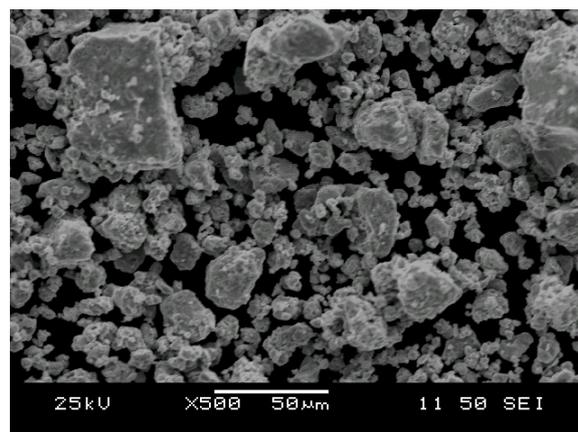
12h



24h



48h



72h

Figure 3.2 : Morphologie de la poudre 50Ni-50Ti en fonction du temps de broyage (G 100).

Une analyse chimique EDAX réalisée sur la poudre broyée pendant 72 h nous a permis de vérifier la composition de l'alliage obtenu. Les résultats de cette analyse montrent que la poudre est composée de 48.57 at. % de Ni et 48.67 at. % de Ti dont le rapport (Ni/Ti = 1) (Fig. 3.3). De plus, on note la présence d'un faible pourcentage de carbone (2.77 at. %) provenant de la couche fine de carbone déposée sur la poudre pour la rendre conductrice. On peut, ainsi, conclure que le mélange Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> est obtenu et qu'il n'y a pas de contamination par les outils de broyage.

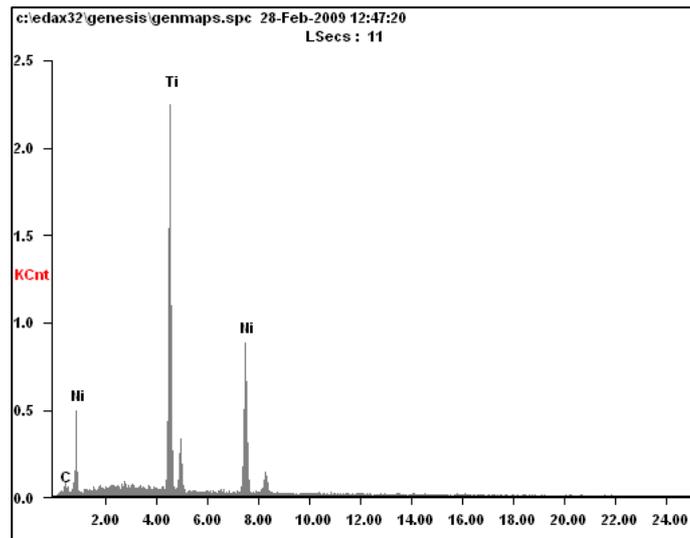


Figure 3.3 : Analyse chimique EDAX de la poudre Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> broyée pendant 72 h.

### 3.2 Etude granulométrique de la poudre

La figure 3.4 présente l'évolution de la distribution de la taille des particules en fonction du temps de broyage.

Après 12 h de broyage, la distribution de la taille des particules est de type bimodal. Elle est constituée de deux contributions :

- une contribution centrée sur  $\langle D \rangle = 550.88 \mu\text{m}$  qui correspond aux grosses particules créées suite au processus de soudage ;
- une contribution centrée sur  $\langle D \rangle = 33.85 \mu\text{m}$  qui correspond aux petites particules produites par les effets de fragmentation.

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la courbe de distribution se présente sous forme d'un seul pic étroit centré sur les faibles valeurs de  $\langle D \rangle$ . Ceci indique un équilibre entre les deux processus de fragmentation et de soudage ce qui mène à une

homogénéisation et un affinement de la taille des particules. Ce comportement est caractéristique des poudres nanostructurées obtenues par broyage mécanique [4].

A partir de 48 h de broyage, la courbe de distribution est toujours sous forme d'un seul pic mais s'élargit de nouveau et se déplace vers les grandes valeurs de  $\langle D \rangle$  indiquant ainsi l'augmentation du nombre de grosses particules de poudre. Ce comportement est dû à un effet de soudage des particules d'une part et d'autre part à un effet d'agglomération des particules de poudre qui sont très fines à ce stade. Ce résultat est confirmé par les observations faites par MEB. Le même comportement a été observé dans de nombreux alliages préparés par broyage mécanique haute énergie [5, 6].

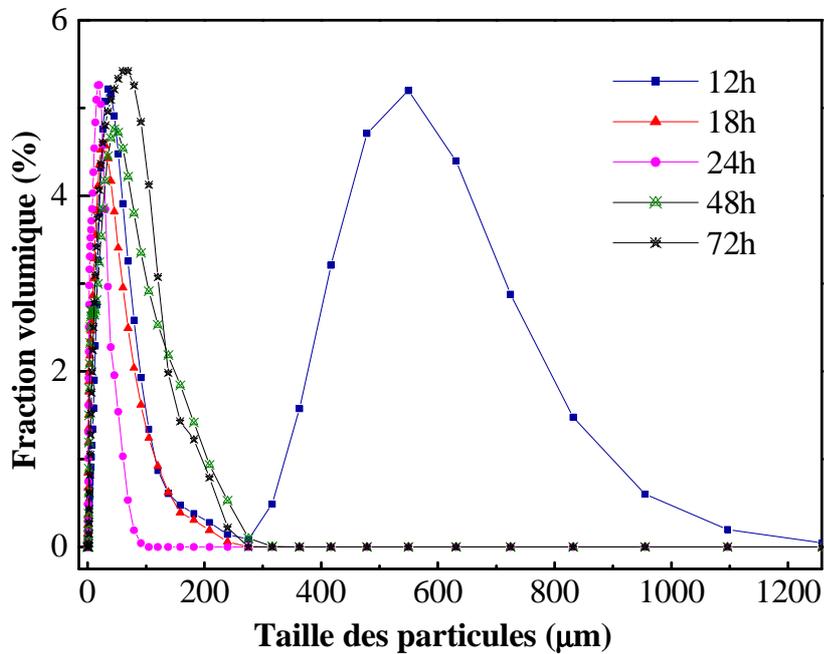


Figure 3. 4 : Evolution de la distribution de la taille des particules en fonction du temps de broyage.

La variation de la taille moyenne des particules, en fonction du temps de broyage, passe par deux stades (Fig. 3.5). Durant le premier stade, qui s'étale jusqu'à 24 h de broyage, il est observé une diminution de la taille moyenne des particules. Elle est de l'ordre de 11 µm, après 24 h de broyage. Au-delà de ce temps de broyage, c'est le second stade qui prend place. Ce dernier correspond à l'augmentation du nombre d'agglomérats.

Selon Zhang et al. [7], l'évolution de la taille des particules, en fonction du temps de broyage, présente généralement deux régions. Comme schématisé sur la figure 3.6, durant les premiers temps de broyage, la taille des particules diminue rapidement (stade I). Quand un

certain temps de broyage est atteint, appelé temps critique (dans notre cas 24 h), deux comportements alternatifs peuvent avoir lieu. Soit la taille des particules diminue lentement (stade II) ou bien un effet d'agglomération peut être observé (stade III). Dans le dernier cas, une augmentation de la taille des particules est obtenue.

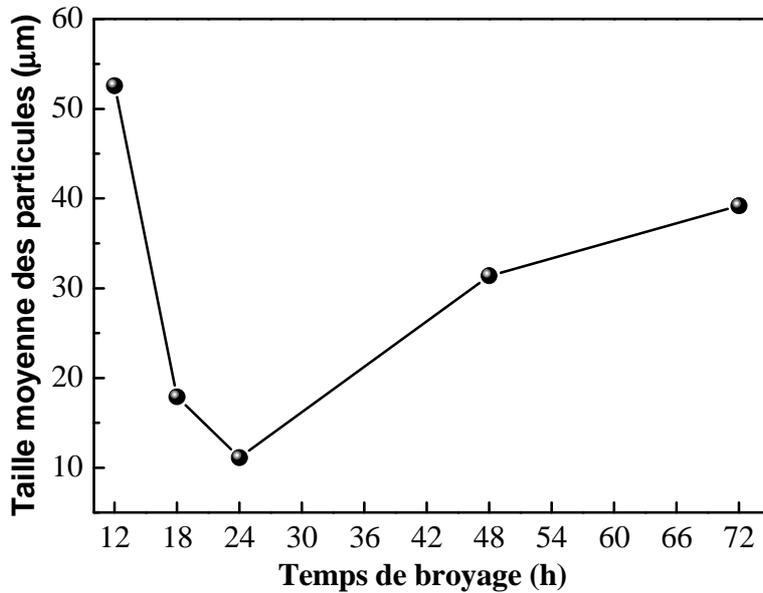


Figure 3.5 : Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de broyage.

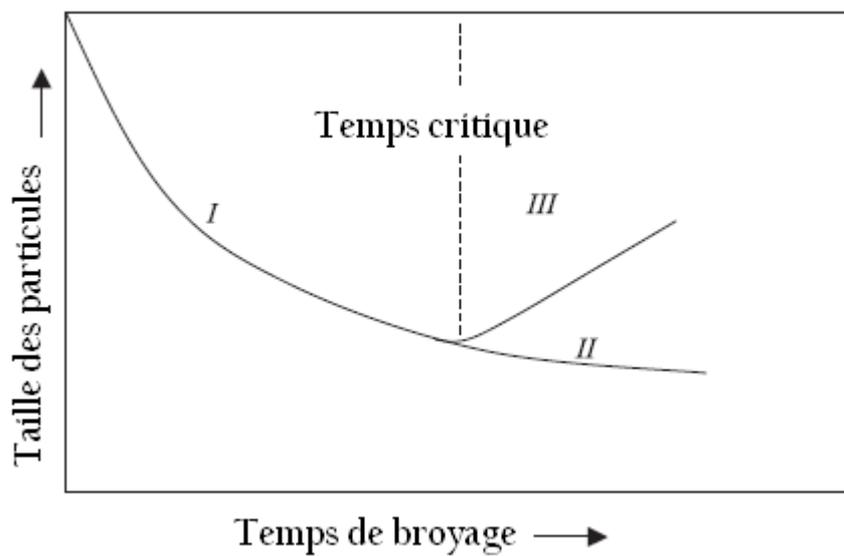


Figure 3.6 : Schéma de changement de la taille des particules en fonction du temps de broyage [7].

### 3.3 Etude par diffraction des rayons X

Le mélange des poudres de Ni et Ti a été suivi par la diffraction des rayons X en fonction du temps de broyage comme le montrent les figures 3.7 et 3.8.

Sur les diffractogrammes des éléments purs (avant broyage) sont observés les pics de diffraction du Ni de structure cubique à faces centrées (cfc), de groupe d'espace Fm-3m et ceux du Ti de structure hexagonale compacte (hcp), de groupe d'espace P63 /mmc (Fig. 3.7). La conservation des pics des éléments purs du Ti et du Ni jusqu'à 18 h de broyage, montre qu'aucune réaction n'a eu lieu, à ce stade, entre les deux poudres (Fig. 3.8). Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les pics de Ni subissent un élargissement et une diminution de leur intensité, tandis que ceux de Ti disparaissent progressivement. Après 24 h de broyage, on remarque l'émergence, aux alentours de  $2\theta = 49.80^\circ$  et  $2\theta = 73^\circ$ , de nouveaux pics de faible intensité. Ces nouveaux pics correspondent à la phase B2-NiTi de structure cubique centrée (cc) (Fig. 3.9). Au-delà de 24 h de broyage, seuls les pics de la nouvelle phase B2-NiTi sont présents. Ainsi, durant le broyage mécanique, les phénomènes répétés de fracture et de soudage réduisent la taille des particules de poudre et augmentent la surface de contact entre elles. Le contact entre les surfaces fraîches permet la réaction entre les deux éléments Ti et Ni. De plus, l'augmentation de la température et l'existence d'une forte densité de défauts produite durant le broyage accélèrent le processus de diffusion des atomes de Ni et de Ti pour former la phase B2-NiTi.

De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier la formation de la phase B2-NiTi à partir des poudres élémentaires de Ti et de Ni [8-16]. L'interprétation de la plupart des résultats a montré la formation de la phase amorphe [8-10,12-13,17-18]. D'autres travaux ont permis l'obtention de l'intermétallique B2-NiTi [14-16]. L'étude par diffraction des rayons X a montré que la formation de cette phase se fait généralement en deux étapes. Pendant les premiers temps de broyage, il est observé un déplacement des pics de diffraction de Ni vers les faibles valeurs de  $2\theta$ . Ce déplacement est lié à la diffusion des atomes de Ti dans le réseau de Ni entraînant ainsi la formation d'une solution solide nanostructurée Ni(Ti) de structure cfc et de paramètre de maille supérieur à celui du Ni pur. Pour des broyages prolongés, la phase B2-NiTi nanostructurée de structure cc désordonnée est obtenue.

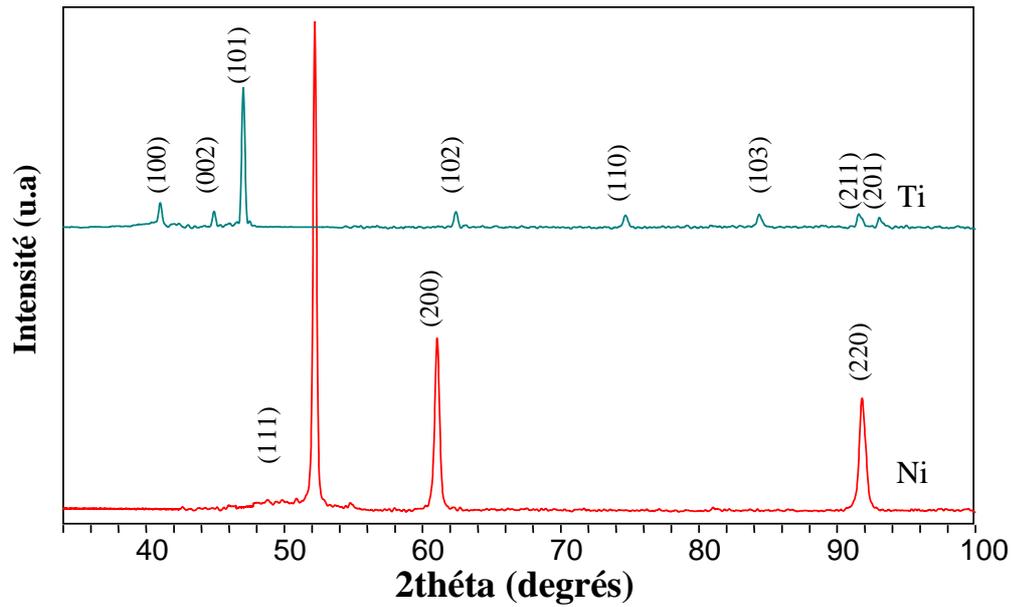


Figure 3.7 : Diffractogrammes des rayons X des poudres initiales.

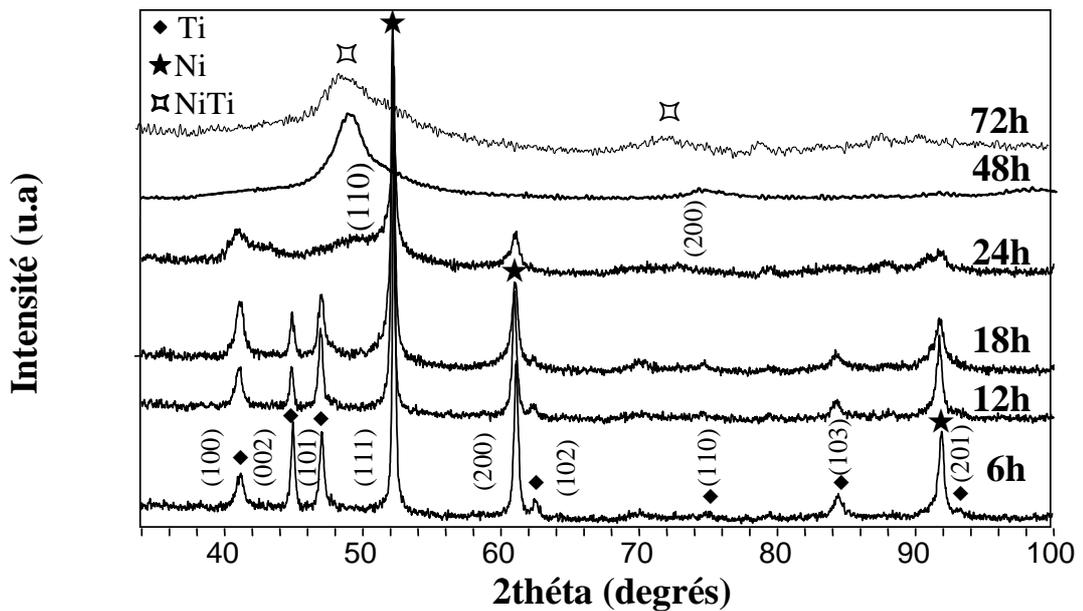


Figure 3.8 : Evolution des diffractogrammes des rayons X du mélange 50Ni-50Ti en fonction du temps de broyage.

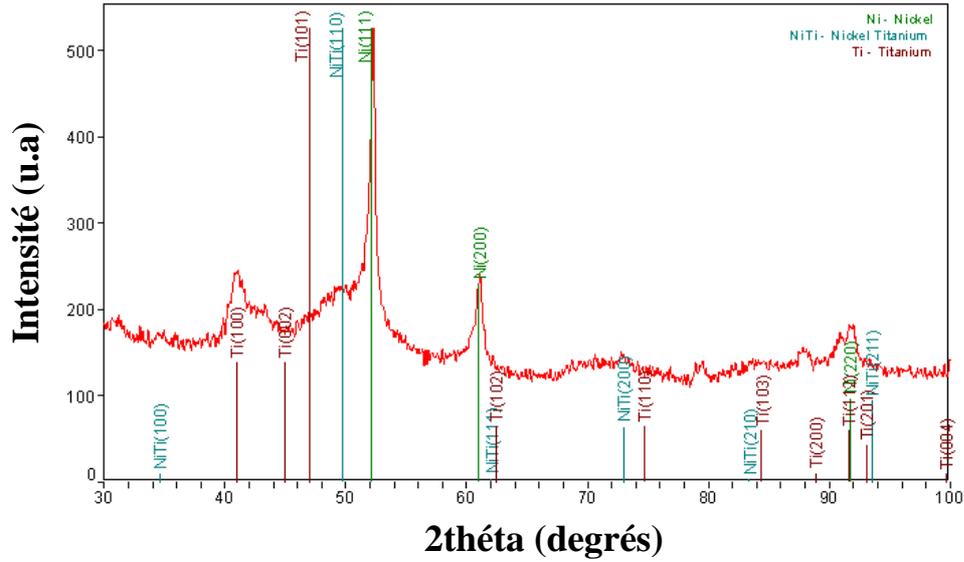


Figure 3.9 : Diffractogramme des rayons X de la poudre broyée pendant 24 h.

Pour illustrer le déplacement des pics en fonction du temps de broyage, nous avons suivi l'évolution de la position du pic de NiTi (110) dans l'intervalle 24-72 h (Fig. 3.10). Le déplacement de ce pic vers les faibles valeurs de  $2\theta$  est lié d'une part, à l'introduction de contraintes introduites suite aux phénomènes répétés de fracture et de soudage des particules de poudre et d'autre part, à la diffusion des atomes de Ti dans le réseau du Ni. Ces deux facteurs agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille.

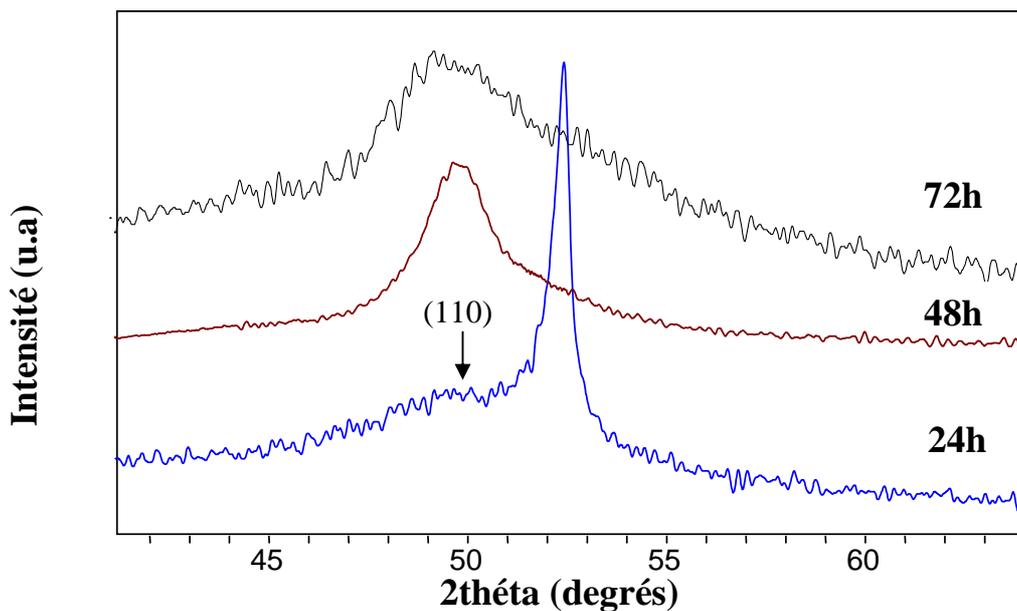


Figure 3.10 : Evolution du pic de NiTi (110) en fonction du temps de broyage.

### 3.3.1 Paramètres de maille

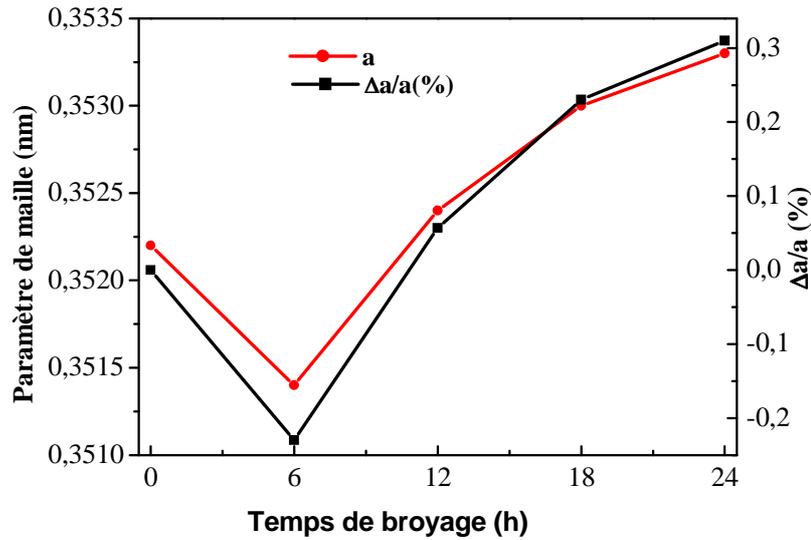
#### a) Paramètre de maille du Ni

L'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage nous permet de suivre l'interdiffusion des éléments de poudre broyées et, par conséquent, la formation de l'alliage (Fig. 3.11). Le paramètre de maille du Ni est calculé à partir des pics (111), (200) (220). La diminution du paramètre de maille, après 6 h de broyage, est probablement due aux forces compressives provoquées par les chocs. Le Ni étant ductile, il a donc une grande aptitude à la compression lors des premières heures de broyage. Ce comportement est similaire à celui obtenu pour le cuivre lors du broyage du composé  $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{10}$  [19]. La diminution du paramètre de maille du cuivre, après 5 h de broyage, a été attribuée à la diminution de la distance entre atomes voisins. Cependant, pour un broyage haute énergie du composé  $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_{26}$ , Jiraskova et al. [20] ont expliqué la diminution du paramètre de maille du réseau de Mo d'une part, à la sévère déformation plastique et, d'autre part, à la dissolution d'une faible quantité de Fe dans le réseau du Mo. Les atomes de Fe ayant un rayon atomique plus faible que celui des atomes de Mo, leur substitution aux atomes de Mo mène à la compression du réseau de celui-ci [20]. L'effet de la compression de la maille, suite aux chocs mécaniques, a été aussi observé dans le Cr pur [21] et dans les alliages Fe-31Cr-12Co [22] et Fe-4Cr-8P-11C [23-24] synthétisés par broyage mécanique. Au-delà de 6 h de broyage, on observe une augmentation du paramètre de maille du Ni avec le temps de broyage. Compte tenu du rayon atomique du Ti (1.45 Å) qui est plus grand que celui du Ni (1.24 Å), cette augmentation du paramètre de maille doit être liée à l'interdiffusion du Ti dans le Ni. De plus, les déformations plastiques sévères qui se manifestent par la présence de divers défauts cristallins tels que les dislocations, les joints de grains et les défauts d'empilements sont aussi capables d'induire une augmentation du paramètre de maille. Cette augmentation a été observée durant le broyage du Ni pur [25], du Ni dans les alliages binaires NiTi [8] et ternaires  $\text{Ni}_{48}\text{Al}_{36}\text{Ti}_{16}$  [26].

La déviation relative du paramètre de maille est donnée par :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{(a - a_0)}{a_0} \quad (3.1)$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille de la poudre 50Ni-50Ti avant broyage et  $a$  est le paramètre de maille calculé à partir des diffractogrammes des RX.



**Figure 3.11** : Evolution du paramètre de maille du Ni en fonction du temps de broyage.

Après 24 h de broyage, le paramètre de Ni est égal à  $(0.353 \pm 0.001) \text{ \AA}$ . La déviation de ce paramètre est estimée à 0.31 %. En se basant sur le fait que le paramètre de maille augmente de 0.1 % par atome de Ti [8, 27], la dissolution du Ti dans le réseau du Ni est de 3.1 at.% Ti, après 24 h de broyage. Cette faible valeur est expliquée par la présence de la raie (110) du Ti sur le diffractogramme des RX de la poudre broyée pendant 24 h (Fig. 3.8). Ce résultat indiquant que la vitesse de diffusion du Ti dans le Ni est plus lente que celle du Ni dans le Ti est en accord avec celui obtenu par Schwarz [17]. Un résultat similaire a été obtenu pour le même composé 50Ni-50Ti broyé avec un rapport massique billes/poudre de 15:1 et une vitesse de rotation des jarres de 200 tours/mn [8], où la dissolution du Ti dans le Ni était égale à 3.7 at. % Ti après 20 h de broyage. Cependant, Battezzati et al. [28] ont obtenu une dissolution de 6 at.% Ti après 15 h de broyage pour un paramètre de maille de 0.354 nm. Cette différence est liée aux différentes conditions de broyage. On cite entre autres la granulométrie des poudres de départ qui est égale à 44  $\mu\text{m}$  pour le Ni et 149  $\mu\text{m}$  pour le Ti et le type de broyeur utilisé SPEX 8000 qui est plus énergétique. Ainsi un broyage intensif de poudre de granulométrie initiale faible mène à une dissolution importante du Ti dans le Ni.

A l'équilibre thermodynamique, la solubilité du Ti dans le Ni est de 13.9 at. %. Le broyage mécanique a permis d'étendre la solubilité jusqu'à 22.3 at.% [29] et à 28 at. % d'après Schwarz et al. [17]. Dobromyslov et al.[30] ont trouvé une limite de solubilité de

20 at.% après un broyage mécanique sous haute pression. De même, la solubilité du Ni dans le Ti peut atteindre 13 at. % bien qu'à l'équilibre thermodynamique cette solubilité est limitée à 10 at. %.

### b) Paramètre de maille du Ti

Le tableau 3.1 reporte, pour chaque durée de broyage, les paramètres de maille a et c du Ti hexagonal compact ainsi que le rapport c/a.

Temps de broyage (h)	a (nm)	c (nm)	Rapport c/a
0	0.2949 ± 0.0001	0.4687 ± 0.0008	1.5893 ± 0.0013
6	0.2936 ± 0.0003	0.4683 ± 0.0011	1.5950 ± 0.0068
12	0.2946 ± 0.0007	0.4689 ± 0.001	1.5916 ± 0.0062
18	0.2947 ± 0.0002	0.4691 ± 0.0004	1.5917 ± 0.0022
24	0.2949 ± 0.0001	0.4706 ± 0.0001	1.5957 ± 0.0007

**Tableau 3.1** : Paramètres structuraux du Ti hexagonal compact après différents temps de broyage.

On remarque que les paramètres de maille présentent une faible fluctuation durant les six premières heures de broyage, puis augmentent avec la durée du broyage. En revanche, le rapport c/a garde une valeur presque constante de 1.59. La comparaison de ce rapport avec celui de la structure hexagonale compacte idéale du Ti conventionnel, qui est égal à  $c/a = 1.58$  [31], montre une très faible différence avec celui-ci. Cette faible différence peut être expliquée par la réduction de la taille des cristallites, l'augmentation du taux de microdéformations et les distorsions du réseau cristallin induit par le processus de broyage.

L'existence de diverses forces de déformation, entre autres les forces d'étirement, de compression, de cisaillement et de fragmentation ainsi que la compétition entre ces différents types de forces, est fonction du comportement mécanique du matériau broyé et sont à l'origine des variations de ces propriétés microstructurales. La figure 3.12 montre l'évolution, en fonction du temps de broyage, du volume de la maille de Ti. Le volume de la maille de la structure hexagonale compacte est donné par :

$$V = \frac{3}{2} \sqrt{3} a^2 c \quad (3.2)$$

où  $a$  et  $c$  sont les paramètres de maille du Ti. Trois stades peuvent être observés. Durant le premier stade (jusqu'à 6 h de broyage), on remarque une diminution du volume de la maille hcp du Ti due à une prédominance des forces compressives qui ont pour effet de provoquer une compression du réseau. Durant le second stade (6-12 h), on observe une dilatation de la maille due à une prédominance des forces d'étirement. Le troisième stade est atteint à partir de 12 h de broyage. Il correspond à un équilibre entre les différents types de forces, d'où une stabilisation du volume de la maille.

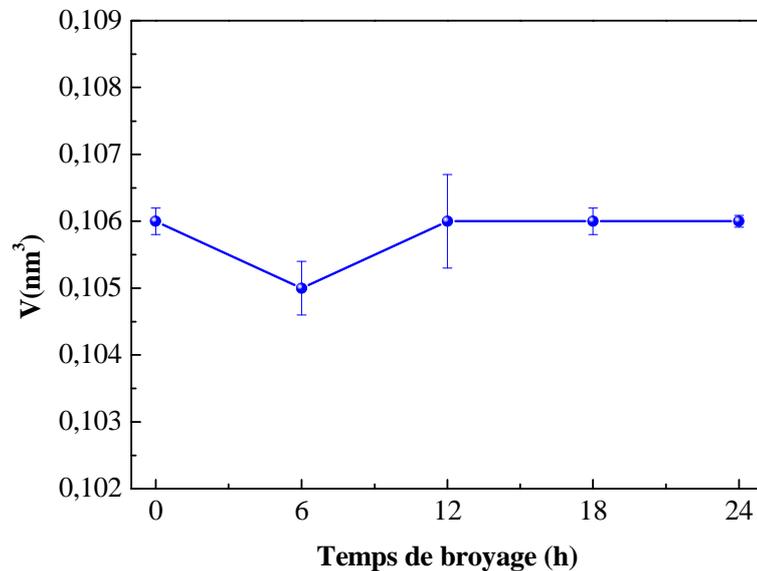


Figure 3.12 : Variation du volume de la maille du Ti en fonction du temps de broyage.

### c) Paramètre de maille de l'intermétallique NiTi

La figure 3.13 montre l'évolution du paramètre de maille de la phase B2-NiTi en fonction du temps de broyage ainsi que sa déviation par rapport au paramètre de maille de la fiche JCPDS n° 03-065-4572. Le paramètre de maille augmente rapidement jusqu'à 48 h puis reste presque stationnaire jusqu'à 72 h où il atteint une valeur égale à  $(0.3005 \pm 0.0001)$  nm. La déviation du paramètre de maille de cette phase est importante pour la poudre broyée pendant 24 h ( $\frac{\Delta a}{a_0} = 2.19\%$ ) où la phase B2-NiTi n'a pas été complètement formée. Cette valeur élevée peut être expliquée par la formation d'une composition non

stoechiométrique de la phase B2-NiTi ayant une faible quantité de Ti (composition 1 sur le diagramme de phase de la figure 3.14). Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente (Fig. 3.13), cette déviation diminue (0.06 %) et s'approche de celle de la phase B2-NiTi (composition 2 sur le diagramme de phase) indiquant l'obtention de la phase B2-NiTi stoechiométrique de composition Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>.

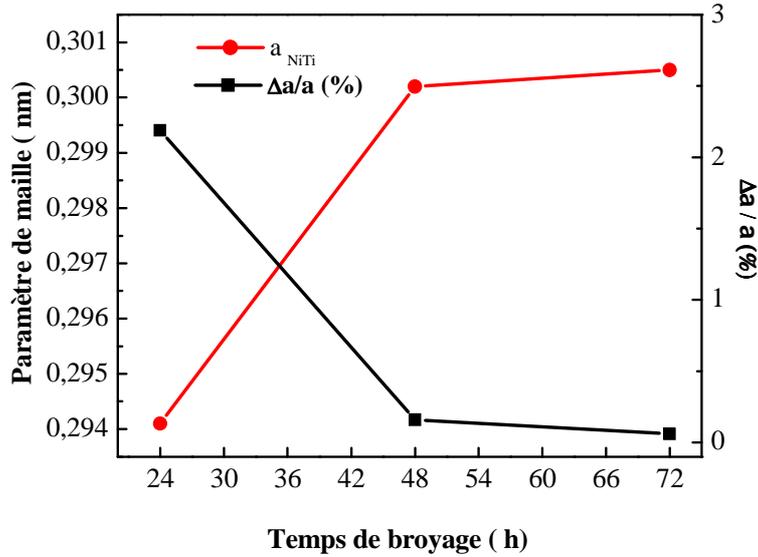


Figure 3.13 : Evolution du paramètre de maille de la phase B2-NiTi et de sa déviation en fonction du temps de broyage.

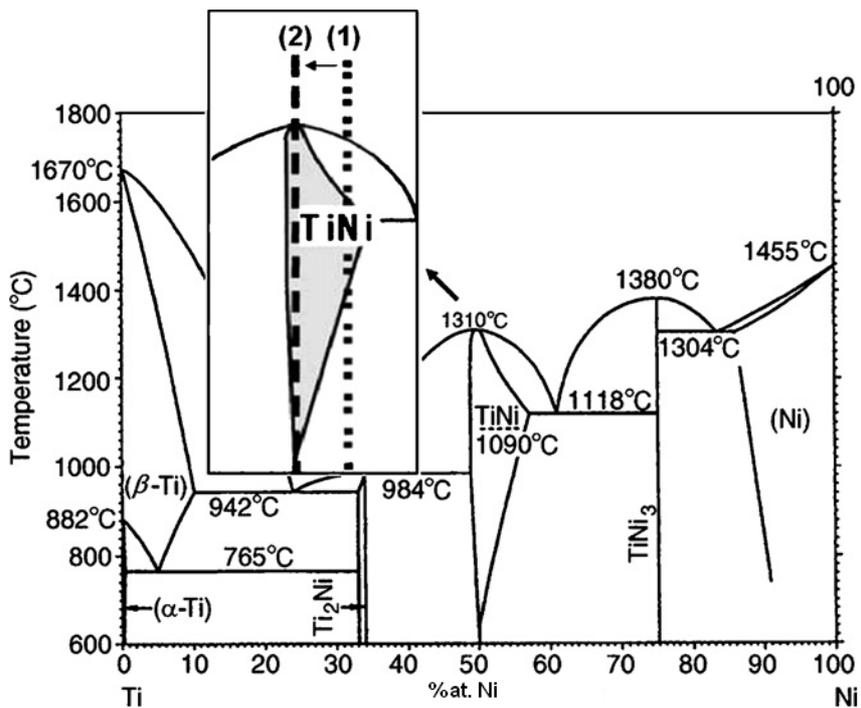


Figure 3.14 : Diagramme de phase du système NiTi [16].

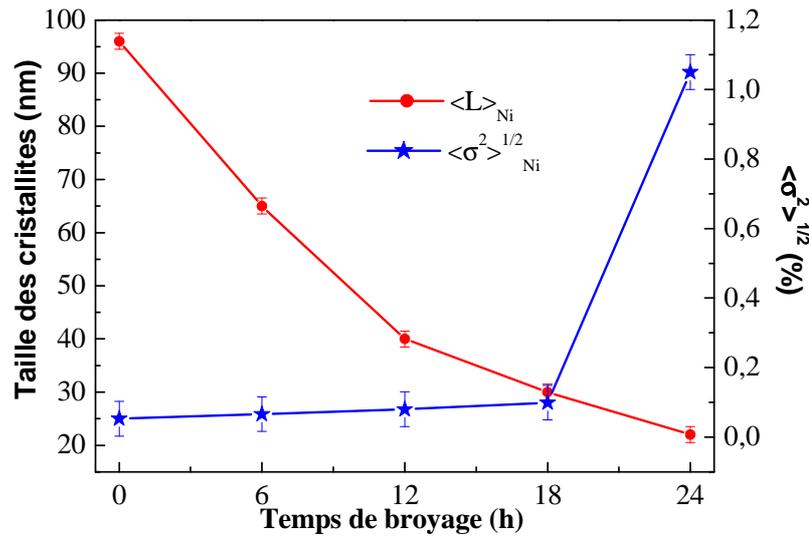
### 3.3.2 Paramètres microstructuraux

#### a) Paramètres microstructuraux des éléments purs Ni et Ti

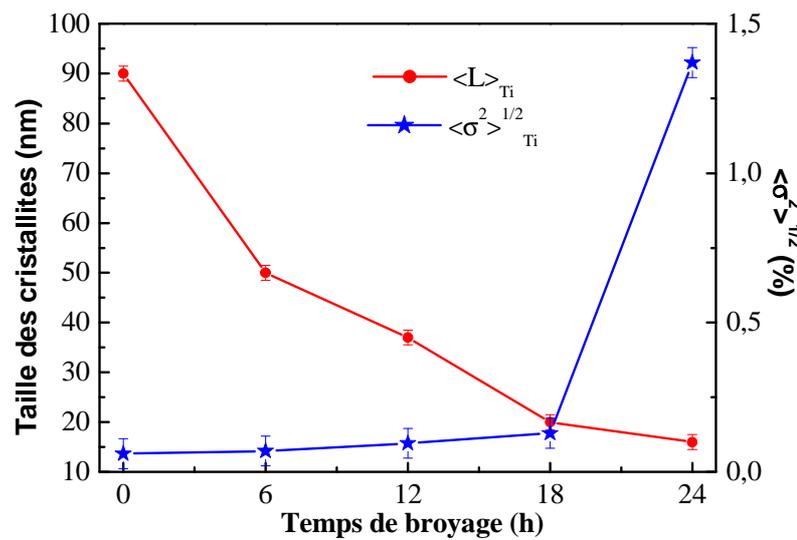
Le broyage mécanique est un processus dans lequel la forte déformation plastique, la fracture, le soudage à froid et le ressoudage prennent place simultanément, une structure extrêmement fine à l'échelle nanométrique et fortement désordonnée peut être obtenue. L'évolution, en fonction du temps de broyage, des paramètres microstructuraux moyens à savoir la taille des cristallites  $\langle L \rangle$  et le taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , déterminés par la méthode de Williamson-Hall, est montrée sur la figure 3.15. On observe une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du temps de broyage. Après 24 h de broyage, la taille de cristallites atteint des valeurs respectivement égales à  $(22.0 \pm 1.5)$  nm et à  $(16.0 \pm 1.5)$  nm pour les poudres de Ni et Ti. La taille des cristallites du Ti, relativement faible par rapport à celle du Ni, est probablement liée à sa faible granulométrie initiale et à sa faible ductilité (tableau 3.2). Koch [32] a montré que l'affinement de la taille des cristallites est dépendant de la température de fusion. Plus cette température est faible plus la taille des cristallites est élevée. Ceci peut aussi expliquer la valeur élevée de la taille des cristallites du Ni par rapport à celle du Ti, sachant que les températures de fusion du Ni et du Ti sont respectivement égales à  $1455^\circ\text{C}$  et  $1668^\circ\text{C}$ . En revanche, le taux de microdéformations reste presque constant jusqu'à 18 h de broyage puis augmente rapidement pour atteindre des valeurs respectivement égales à  $(1.05 \pm 0.05)$  % et à  $(1.37 \pm 0.05)$  % pour le Ni et le Ti. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans le cas des métaux et alliages métalliques [22, 33-34]. La stabilité du taux de microdéformations entre 0 et 18 h de broyage peut être expliquée par le fait que l'énergie mécanique communiquée, lors du broyage, n'est pas suffisante pour déformer plastiquement les deux poudres élémentaires de Ni et Ti. Ce résultat est différent de celui obtenu par Gu et al [8] pour un alliage de même composition mais synthétisé par un broyage intensif. En effet, ces auteurs, en utilisant une vitesse de rotation égale à 200 tr/min ( $< 400$  tr/min dans notre cas) mais un rapport masse billes/masse poudre élevé (RBP=15 :1), ont obtenu une évolution du taux de microdéformations dès les premières heures de broyage. En comparant les valeurs des deux éléments, on constate que le titane possède un taux de microdéformations relativement élevé par rapport à celui du nickel. Ceci est lié au comportement mécanique des deux poudres. En effet, le titane possède un module de Young plus faible il faut, par conséquent, moins d'énergie pour introduire des défauts dans son réseau cristallin (tableau 3.2).

Elément	Dureté (MN m <sup>-2</sup> )	Module de Young (GPa)
Ni	638	76
Ti	970	44

Tableau 3.2 : Propriétés mécaniques des éléments purs.



(a)



(b)

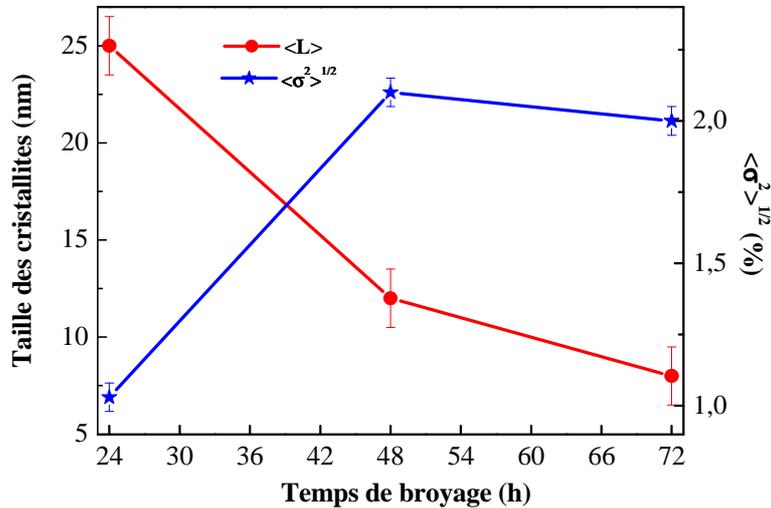
Figure 3.15 : Evolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations en fonction du temps de broyage (a) Ni (b) Ti.

Les paramètres microstructuraux des mélanges obtenus par broyage mécanique dépendent de plusieurs facteurs parmi lesquelles la granulométrie initiale des éléments purs, la température de fusion et les conditions de broyage tels que la vitesse de rotation des jarres  $\omega$ , le rapport masse billes/poudre (RBP), le diamètre des billes  $D$ , le temps de broyage  $t$  et l'agent de contrôle. En effet, en utilisant l'alcool éthylique comme agent de contrôle, une vitesse de rotation de 200 tours/min et un rapport masse billes/masse poudre égal à 15 :1, Gu et al. [8] ont obtenu, après 75 h de broyage du mélange 50Ni-50Ti, une solution solide Ni(Ti) avec une taille des cristallites égale à  $\langle L \rangle = 14$  nm et un taux de microdéformations égal à  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = 0.98$  %. Pour une même vitesse de rotation  $\omega$ , un rapport RBP plus faible (11/8) et un broyage plus long ( $t = 312$ h), Tria et al. [35] ont obtenu des taille de cristallites égales à 44 nm et à 25 nm et des taux de microdéformations égaux à 0.27 % et à 0.40 % respectivement pour le Ni et le Ti. Récemment, Xiangyu et al. [25] ont broyé du Ni pur avec un rapport massique égal à 20:1 et une vitesse de rotation de 300 tours/min. Les valeurs de la taille des cristallites et du taux de microdéformations obtenues après 20 h de broyage sont respectivement de 10.3 nm et de 0.87 %.

### **b) Paramètres microstructuraux de l'intermétallique B2-NiTi**

L'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage de la phase B2-NiTi montre une diminution continue avec le temps de broyage (Fig. 3.16). La valeur de la taille des cristallites, après 72 h de broyage, est de  $(8.0 \pm 1.5)$  nm. Simultanément, le taux de microdéformations augmente avec le temps de broyage et atteint sa valeur maximale de  $(2.10 \pm 0.05)$  % après 48 h de broyage. Pour la même composition obtenue à l'aide d'un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation élevée (600 tours/min) et un rapport masse billes/masse poudre de 10:1, les valeurs respectives de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la phase B2-NiTi, après 60 h de broyage, sont de  $\langle L \rangle = 25$  nm et de  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = 1.2$  % [16]. La valeur du taux de microdéformations  $\langle \sigma^{1/2} \rangle^2 > 3$  % est caractéristique des intermétalliques [33]. En effet, pour les alliages  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Al}_5$ ,  $\text{Ni}_{43}\text{Ti}_{50}\text{Al}_7$  et  $\text{Ni}_{41}\text{Ti}_{50}\text{Al}_9$ , les valeurs du taux de microdéformations de la phase NiTi obtenue, après 70 h de broyage, sont respectivement égales à 2.5 %, 3.6 % et 5 % [36]. Une valeur de 6 % a été obtenue pour une taille des cristallites de 5 nm, lors de l'élaboration de l'alliage  $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_5\text{Ge}_{20}$  dans un broyeur planétaire de type Fritsch Pulvérisette P5 [37].

La légère diminution du taux de microdéformations, après 72 h de broyage, peut être liée à la recombinaison des dislocations lors de la désorientation des sous-grains les uns par rapport aux autres [38] et/ ou à une légère augmentation de la température locale.



**Figure 3.16 :** Evolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la phase B2-NiTi en fonction du temps de broyage.

L'effet de la température a été proposé par Delshad et al. pour expliquer l'augmentation de la taille des cristallites et la diminution du taux de microdéformations obtenus dans les cas du broyage prolongé du fer pur [39] et des alliages  $Fe_{1-x}Co_x$  avec ( $x=0.1$  et  $0.5$ ) [39, 40]. La même interprétation a été donnée par Zhang et al. [41] pour expliquer la diminution du taux de microdéformations du Zn de 0.78 % à 0.05 %, après 12 h de broyage. Zhao et al. [42] ont attribué la diminution du taux de microdéformations et du facteur de Debye-Waller statistique aux phénomènes de relaxation des joints de grains. De même, la diminution du taux de microdéformations a été observée par Maziarz et al. [43], lors du broyage de l'alliage Ni-49.7Ti, mais aucune interprétation n'a été donnée.

### 3.3.3 Densité de dislocations

Au cours du broyage, de sévères déformations plastiques sont introduites dans les particules de poudre qui se manifestent par la présence de différents types de défauts telles que les dislocations. Ces dernières qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux. Ce sont elles qui, en se déplaçant,

propagent la déformation plastique. De plus, les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes. La densité de dislocations  $\rho$ , peut être calculée à partir de la formule suivante [42]:

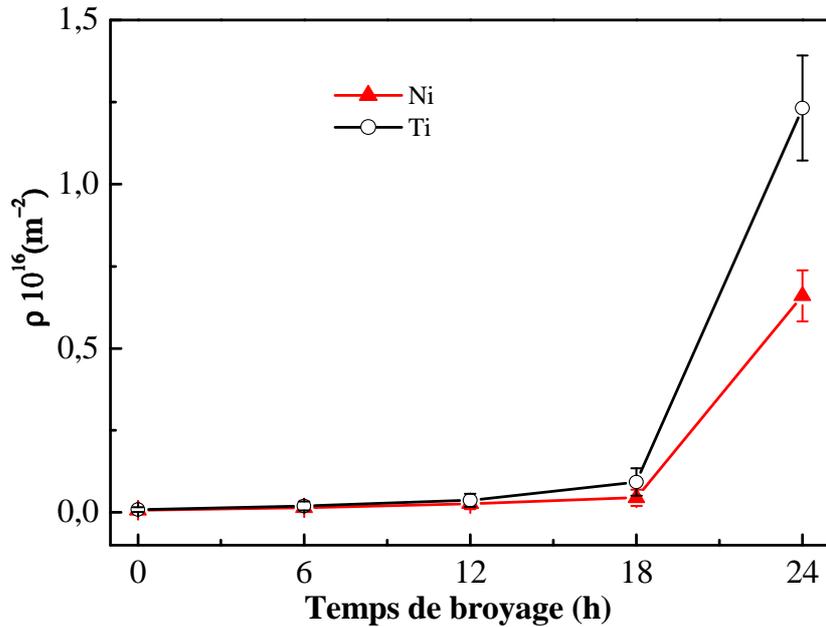
$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b} \quad (3.3)$$

où  $b$  est le vecteur de Burgers dont le module des trois structures cristallines cfc, hcp et cc est donné dans le tableau 3.3.

Structure cristalline	directions de glissement	Plan de glissement	Vecteur de Burgers
cc	$\langle 111 \rangle$	(110)	$b = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
hcp	$\langle 11\bar{1}0 \rangle$	(0001)	$b = \frac{a\sqrt{6}}{3}$
cfc	$\langle 110 \rangle$	(111)	$b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

**Tableau 3.3** : Direction de glissement, plans de glissement et vecteur de Burgers correspondant aux structures cc, hcp et cfc.

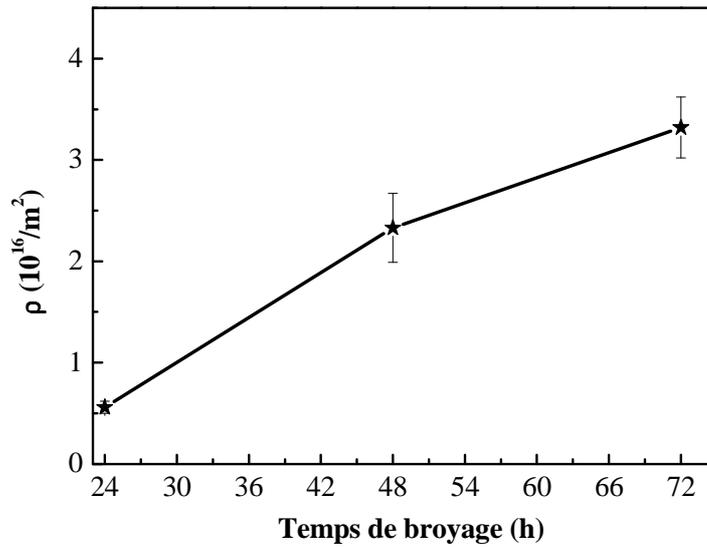
La figure 3.17 illustre l'évolution de la densité de dislocations des éléments purs en fonction du temps de broyage. La densité de dislocations du Ni et du Ti présente un comportement similaire à celui du taux de microdéformations. En effet, elle est presque constante jusqu'à 18 h de broyage puis augmente rapidement et atteint, après 24 h de broyage, les valeurs de  $(0.66 \pm 0.07) \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  et de  $(1.22 \pm 0.16) \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  respectivement pour le Ni et le Ti. Par ailleurs, il a été montré que la faible taille des grains engendre, généralement, de fortes distorsions du réseau cristallin accompagnées d'une grande densité de dislocations [25]. Ces valeurs de  $\rho$  se rapprochent de la valeur limite,  $10^{16}/\text{m}^2$ , obtenue pour les dislocations coins et très supérieures à celles des dislocations vis ( $10^{13}/\text{m}^2$ ) créées dans les métaux lors des déformations plastiques [36].



**Figure 3.17** : Variation de la densité de dislocations des éléments purs en fonction du temps de broyage.

Pour la phase B2-NiTi qui a commencé à se former à partir de 24 h de broyage, la densité de dislocations augmente progressivement avec le temps de broyage (Fig. 3.18). Elle est égale à  $(3.32 \pm 0.30) \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , après 72 h de broyage. Cette valeur relativement supérieure par rapport à celle des éléments purs est probablement liée d'une part, à la réduction de la taille des cristallites jusqu'à 8 nm et, d'autre part, à l'augmentation du taux de microdéformation (2 %).

Un résultat similaire a été obtenu par Dutta et al. [26] lors du broyage du mélange Ni<sub>48</sub>Al<sub>36</sub>Ti<sub>16</sub>. Ces auteurs ont trouvé une valeur de la densité de dislocations de la phase B2-NiTi égale à  $4.92 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , après 34 h de broyage. Le broyage prolongé du composé Cr<sub>20</sub>Co<sub>80</sub> dans un broyeur planétaire haute énergie a conduit, après 48 h, à des valeurs de la densité de dislocations respectivement égales à  $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  et à  $0.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  pour les solutions solides hcp-Co(Cr) et cfc-Co(Cr) [44].

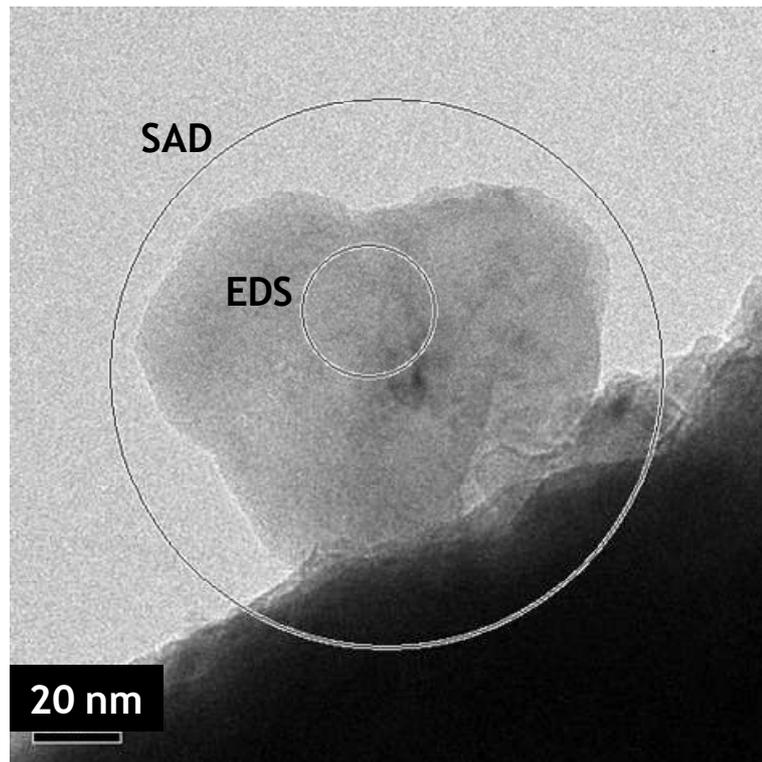


*Figure 3.18* : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la densité de dislocations de la phase B2-NiTi.

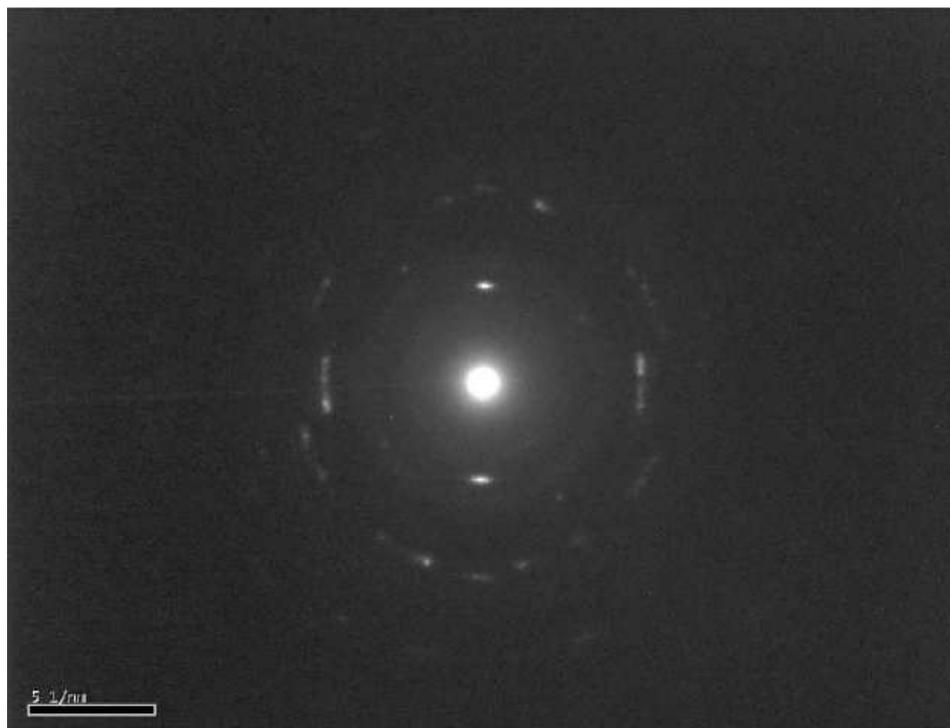
### 3.4 Etude par microscopie électronique en transmission

Afin d'estimer la taille des cristallites et aussi de confirmer la structure et la composition des phases en présence nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission. Des micrographies en champ clair et en champ sombre ont été prises. Des clichés de diffraction ainsi qu'une analyse EDS ont été réalisés. Différentes analyses ont été effectuées dans différentes zones de la poudre mais ne sont présentées ici que les résultats les plus explicites. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus par diffraction des RX.

La figure 3.15 (a) montre une image MET en champ clair d'une cristallite de la poudre NiTi broyée pendant 24 h. Le cliché de diffraction correspondant se présente sous forme d'un anneau discontinu dont le rayon est inversement proportionnel à la distance interréticulaire des plans (hkl). Cet anneau dont la distance  $d_{hkl} = (2.55 \pm 0.02) \text{ \AA}$ , peut être indexé comme étant l'anneau (100) du titane. Ce résultat indique la présence des particules de Ti dans cette zone (Fig. 3.15.b).



(a)



(b)

**Figure 3.15** : Image en champ clair de la poudre broyée pendant 24 h (a) cliché de diffraction électronique correspondant (b).

L'analyse EDS réalisée dans la même zone de l'échantillon (Fig. 3.15.a) confirme qu'il s'agit d'une zone riche en Ti (90 at.% Ti). On note aussi la présence d'une quantité négligeable d'oxygène (Fig. 3.16).

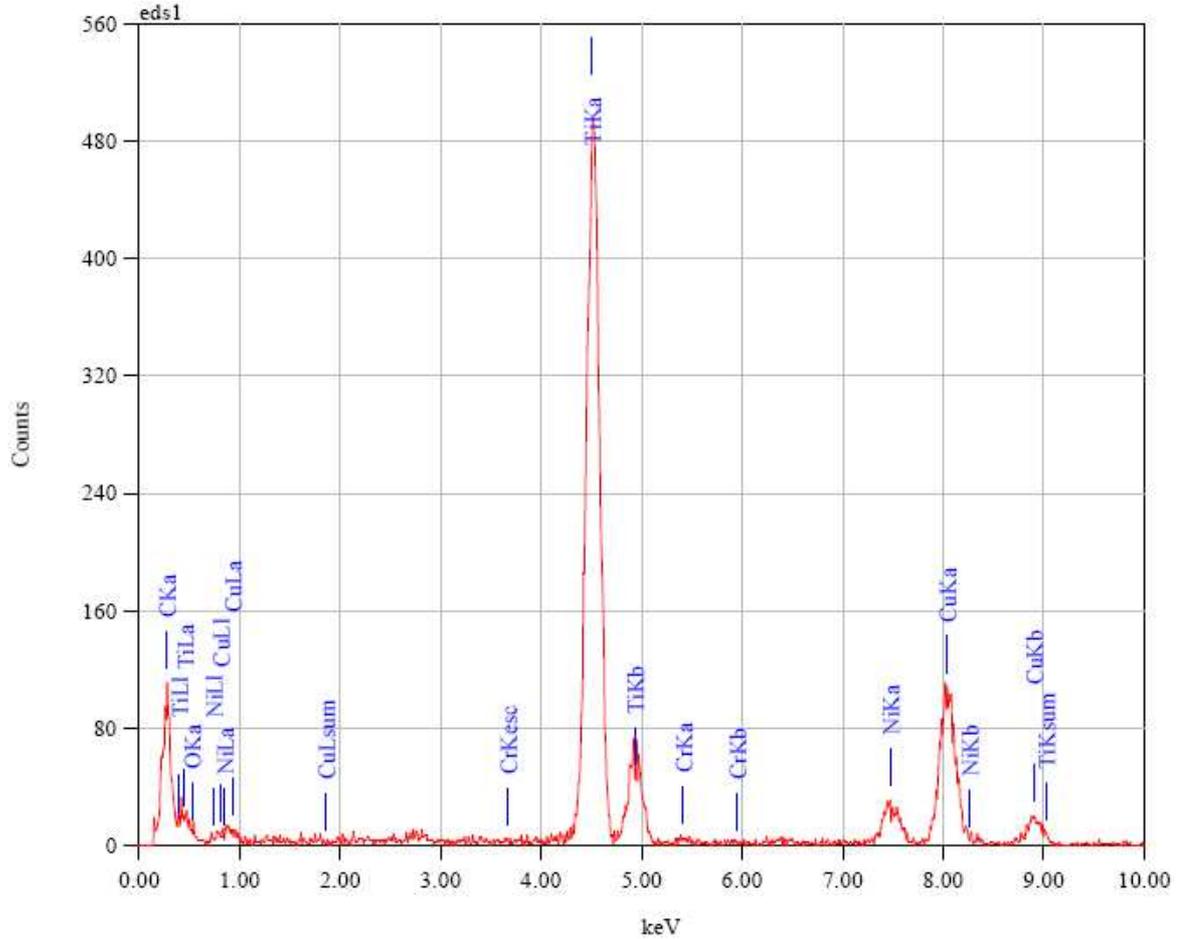
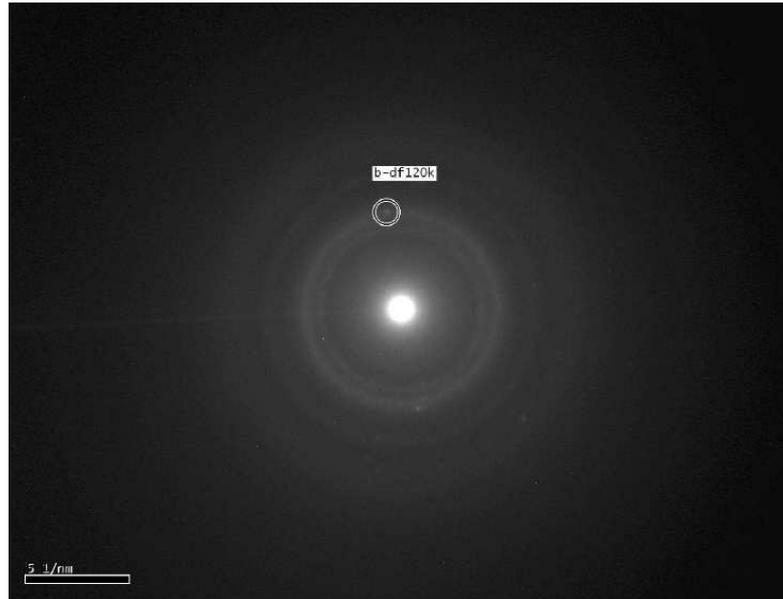


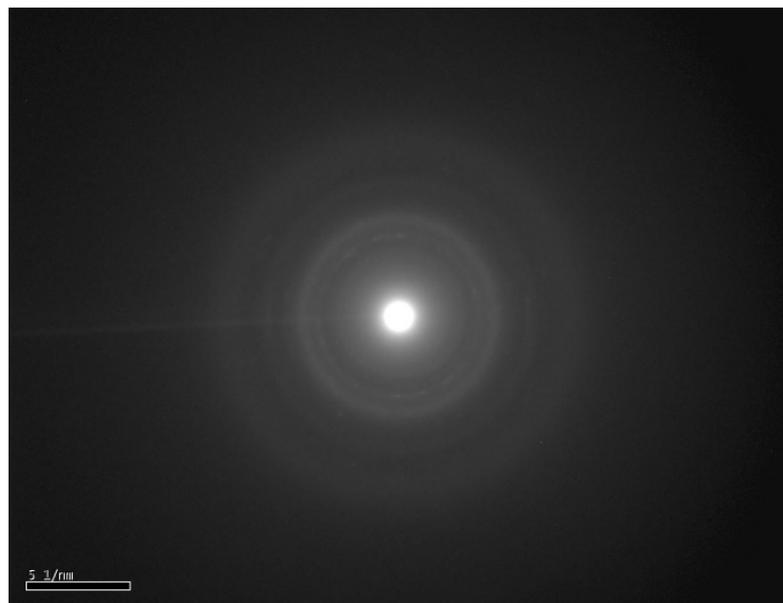
Figure 3.16 : Spectre EDS de la poudre NiTi broyée pendant 24 h.

La figure 3.17 montre un cliché de diffraction d'une autre zone de la poudre broyée pendant 24 h. Ce cliché met en évidence la présence de la phase (111) de Ni dont la distance interréticulaire est égale à  $d_{hkl} = (2.03 \pm 0.02) \text{ \AA}$ . Ce résultat indique la présence des particules de Ni dans cette zone de la poudre.



*Figure 3.17* : Cliché de diffraction réalisé sur une zone de la poudre NiTi broyée pendant 24 h.

Sur une autre zone du même échantillon, le cliché de diffraction (Fig. 3.18) est composé d'anneaux provenant de la phase B2-NiTi (réflexion (110), de Ni et de Ti dont les  $d_{hkl}$  sont rassemblés dans le tableau 3.4.



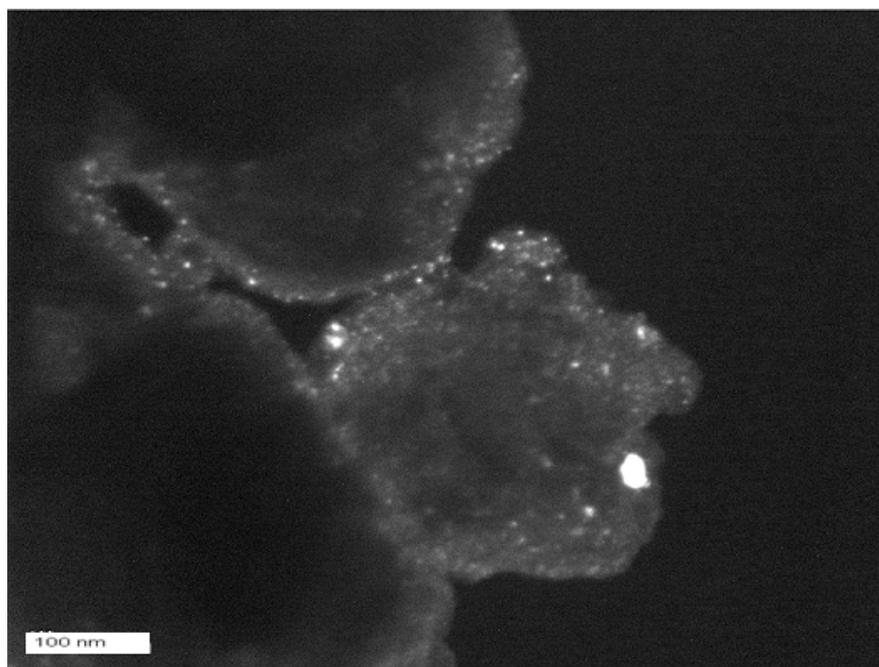
*Figure 3.18* : Cliché de diffraction d'une autre zone de la poudre NiTi broyée pendant 24 h.

Phases	Réflexion (hkl)	$d_{hkl}$
B2-NiTi	(110)	$2.13 \pm 0.02$
Ni	(111)	$2.06 \pm 0.02$
Ti	(100)	$2.50 \pm 0.02$

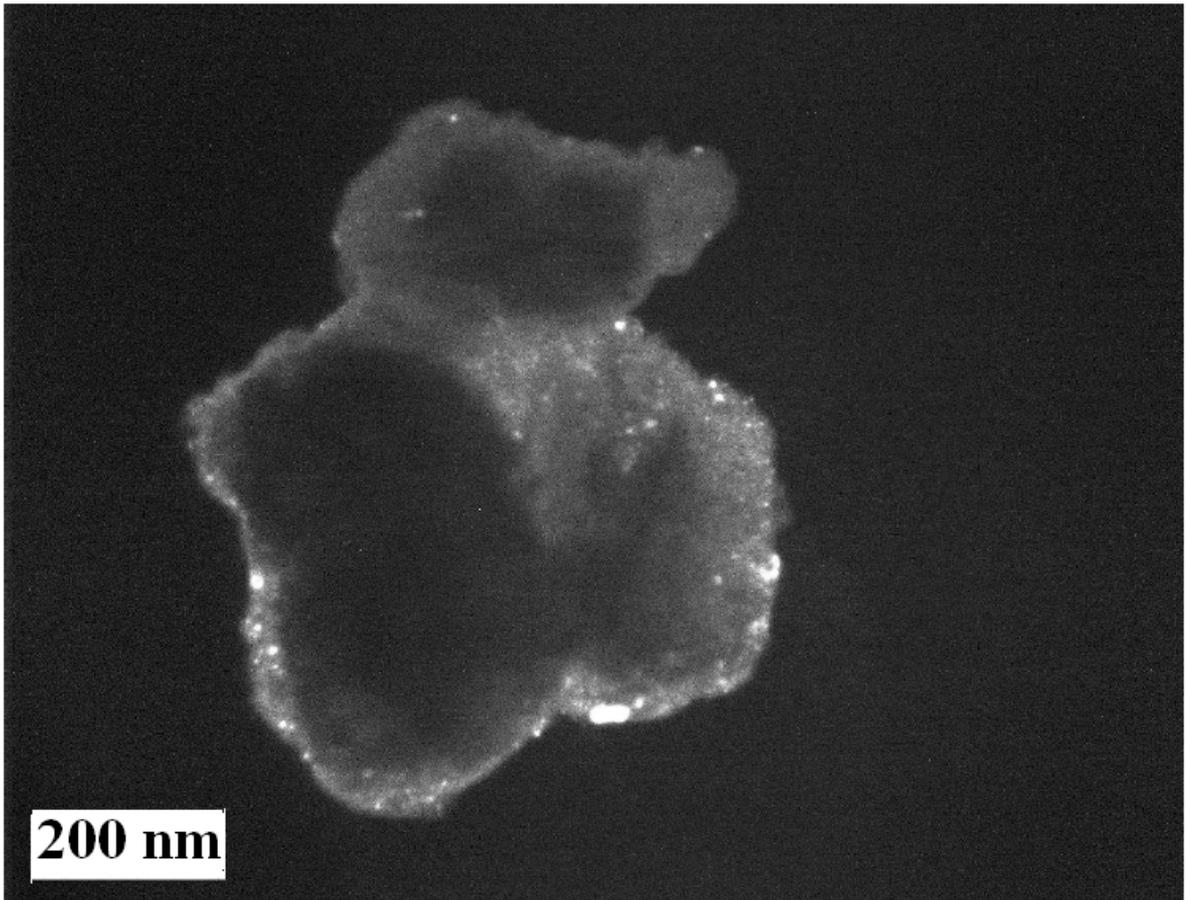
**Tableau 3. 4 :** Distance interréticulaire des phases présentes dans la poudre broyée pendant 24 h.

Ainsi, à ce stade du broyage, les observations réalisées sur cette poudre révèlent la présence d'une hétérogénéité en structure. Ce résultat est en parfait accord avec celui de la diffraction des rayons X qui montre la présence d'un mélange constitué de l'intermétallique B2-NiTi et des éléments purs Ni et Ti.

Pour mesurer la taille des cristallites, des images en champ sombre ont été prises en sélectionnant l'anneau correspondant aux plans (100) du Ti et (111) du Ni (Figs. 3.19, 3.20). Sur ces figures, on observe trois grains (agrégats) composés de cristallites nanométriques dont la taille varie entre 10 et 45 nm. Ainsi, la majorité des cristallites ont une taille comprise entre 10-20 nm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

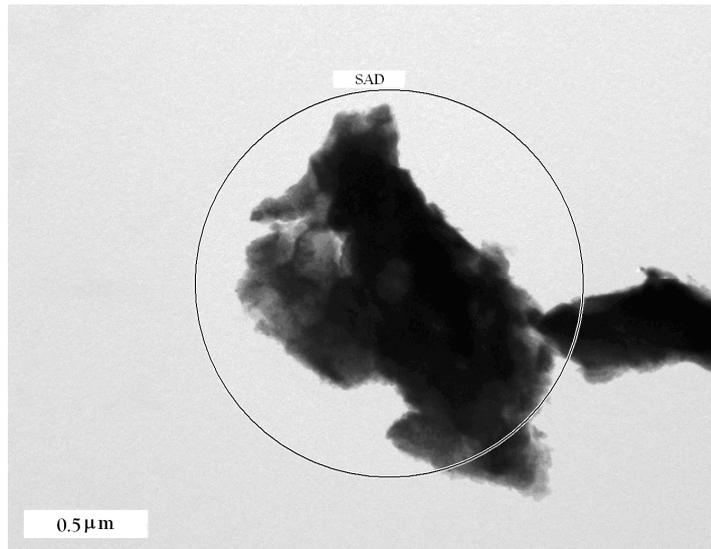


**Figure 3.19 :** Image en champ sombre obtenue sur l'anneau (100) du Ti de la poudre broyée pendant 24 h.

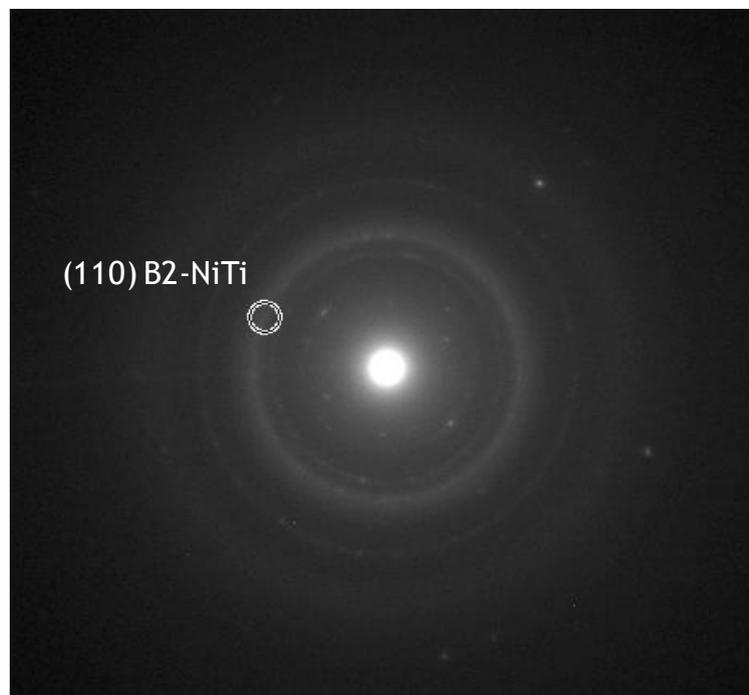


*Figure 3.20* : Image en champ sombre obtenue sur l'anneau (111) du Ni de la poudre broyée pendant 24 h.

L'image en champ clair d'un agrégat de la poudre NiTi broyée pendant 48 h et son cliché de diffraction correspondant est montrée sur la figure 3.21. Les anneaux caractéristiques des phases Ni et Ti n'apparaissent pas sur le cliché de diffraction. La disparition de ces deux phases est liée à la diffusion du Ti dans la matrice du Ni conduisant ainsi à la formation d'une phase unique et homogène B2-NiTi. En effet, la réflexion intense (110) de l'intermétallique est clairement visible sur le cliché de diffraction électronique confirmant ainsi le résultat obtenu par DRX.



(a)

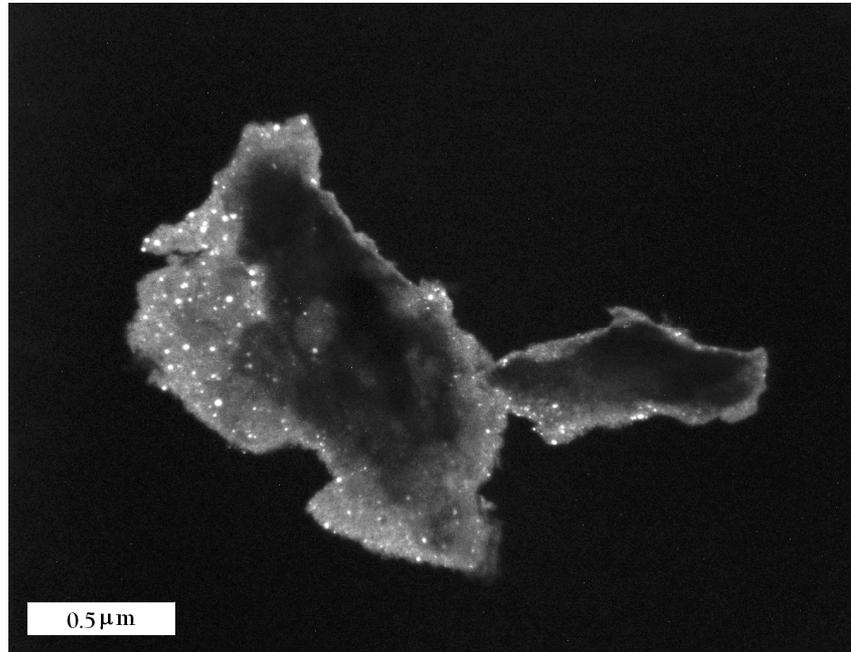


(b)

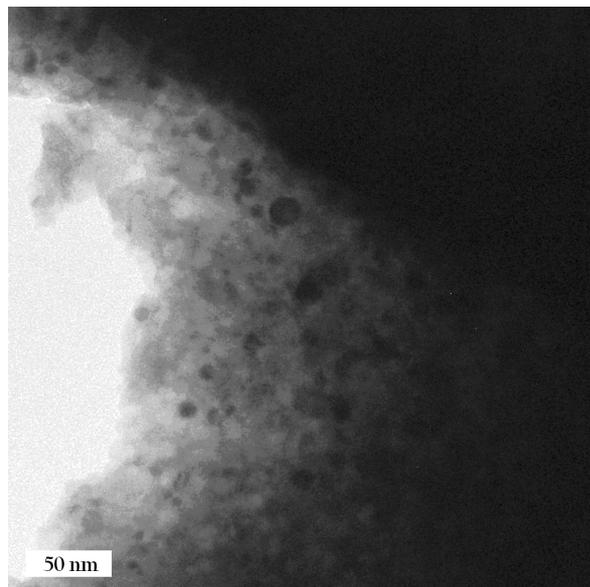
**Figure 3.21** : Image en champ clair d'un agrégat de poudre NiTi broyée pendant 48 h (a) cliché de diffraction électronique correspondant (b).

Pour évaluer la taille des cristallites de l'intermétallique, nous avons sélectionné l'anneau correspondant au plan (110) de la phase B2-NiTi et nous avons pris une micrographie en champ sombre (Fig. 3.22). Une image en champ clair de la poudre a été également prise (Fig. 3.23). A ce stade du broyage (48 h), on constate que la structure est plus

homogène. Elle est composée de cristallites nanométriques de taille variant entre 5 et 14 nm. La taille moyenne des cristallites est alors de  $(10 \pm 1)$  nm, en accord avec le résultat obtenu par la diffraction des rayons X [ $(12.0 \pm 1.5)$  nm]. Le tableau 3.5 rassemble les valeurs de la taille des cristallites obtenues par DRX et par MET.

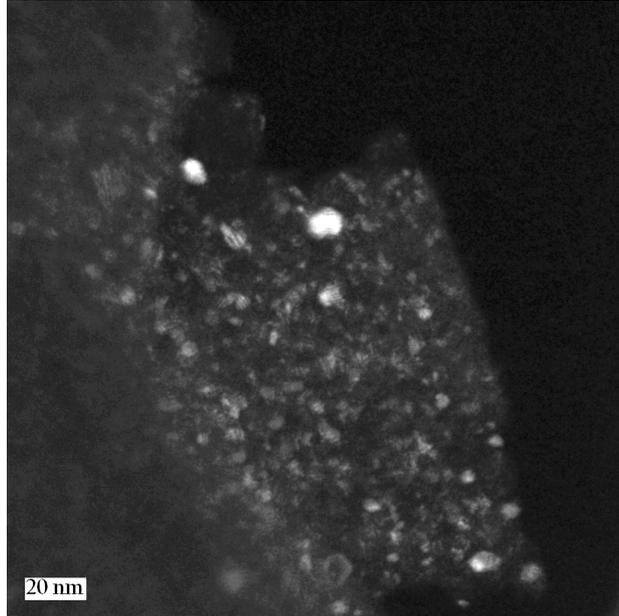


*Figure 3.22* : Image en champ sombre obtenue d'une zone de la poudre NiTi broyée pendant 48 h.

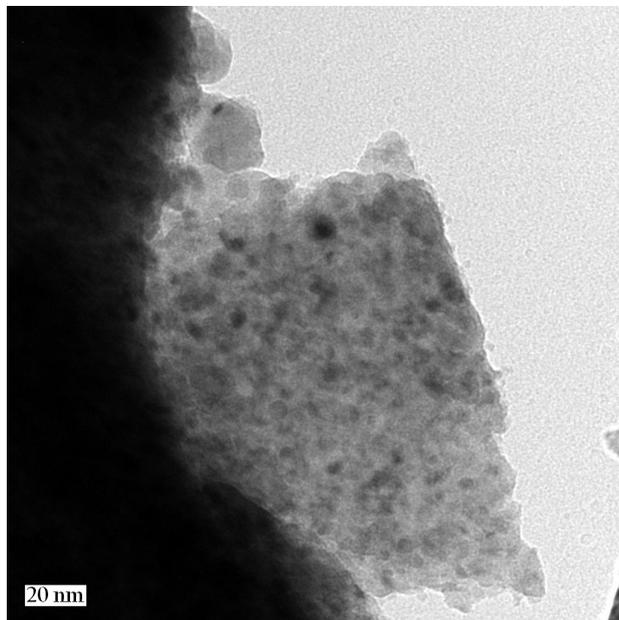


*Figure 3.23* : Image en champ clair obtenue d'une zone de la poudre NiTi broyée pendant 48 h.

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente (72 h), la taille des cristallites décroît. Cette dernière, estimée à partir des images en champ clair et en champ sombre (Fig. 3.24), varie de 4 à 12 nm. La taille moyenne des cristallites est de  $(7 \pm 2)$  nm.



(a)



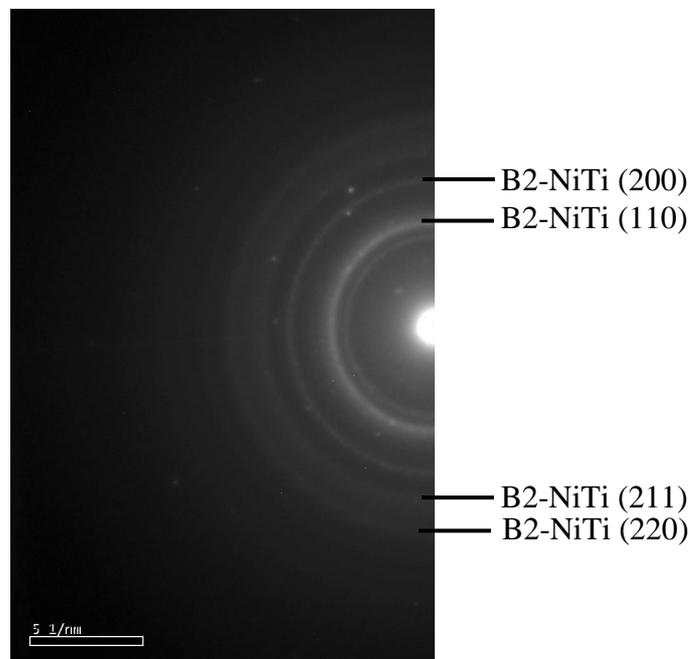
(b)

**Figure 3.24** : Image en champ sombre (a) et champ clair (b) de la poudre NiTi broyée pendant 72 h.

Temps de broyage (h)	DRX	MET
48	$12.0 \pm 1.5$ nm	$10 \pm 1$ nm
72	$8.0 \pm 1.5$ nm	$7 \pm 2$ nm

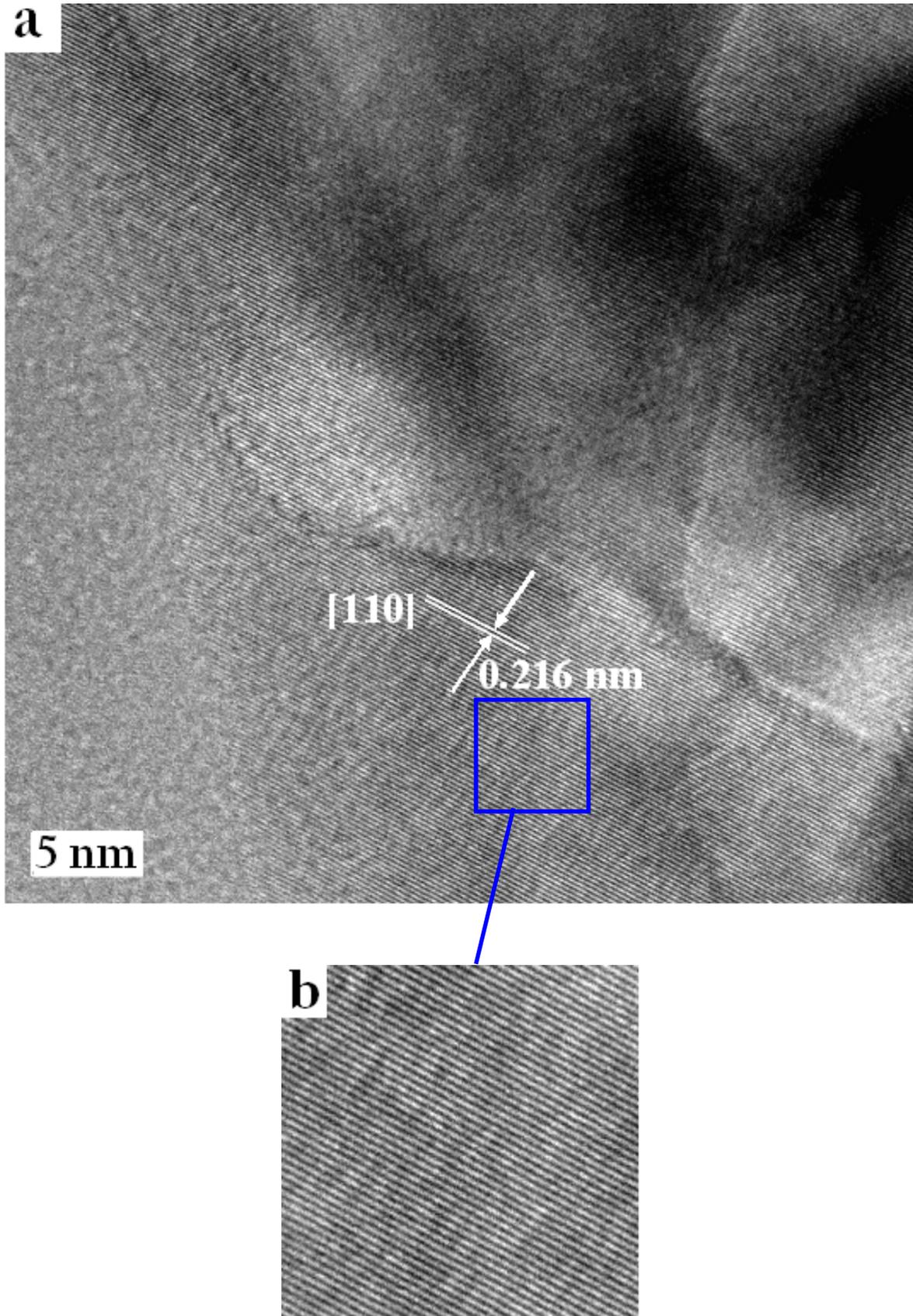
**Tableau 3.5 :** Taille des cristallites de l'intermétallique estimée par DRX et MET.

Le cliché de diffraction de la poudre broyée pendant 72 h (Fig. 3.25) est composé d'anneaux concentriques provenant de la même phase B2-NiTi de structure cubique centrée et de paramètre de maille moyen de  $(0.307 \pm 0.004)$  nm.



**Figure 3.25 :** Diagramme de diffraction électronique de la poudre NiTi broyée pendant 72 h.

L'image à haute résolution d'un grain présentée sur la figure 3.26 montre des zones cristallisées avec l'existence de joints de grains. La présence de ces derniers est liée à la réduction de la taille des grains jusqu'à l'ordre nanométrique confirmant ainsi le caractère nanocristallin de notre poudre. La distance entre deux plans a été estimée à 0.216 nm caractéristique de la phase B2-NiTi, confirmant ainsi la présence de cette phase.



**Figure 3. 26 :** Image à haute résolution d'un grain de poudre broyée pendant 72 h (a) agrandissement d'une partie de l'image (5 nm ×5 nm) (b).

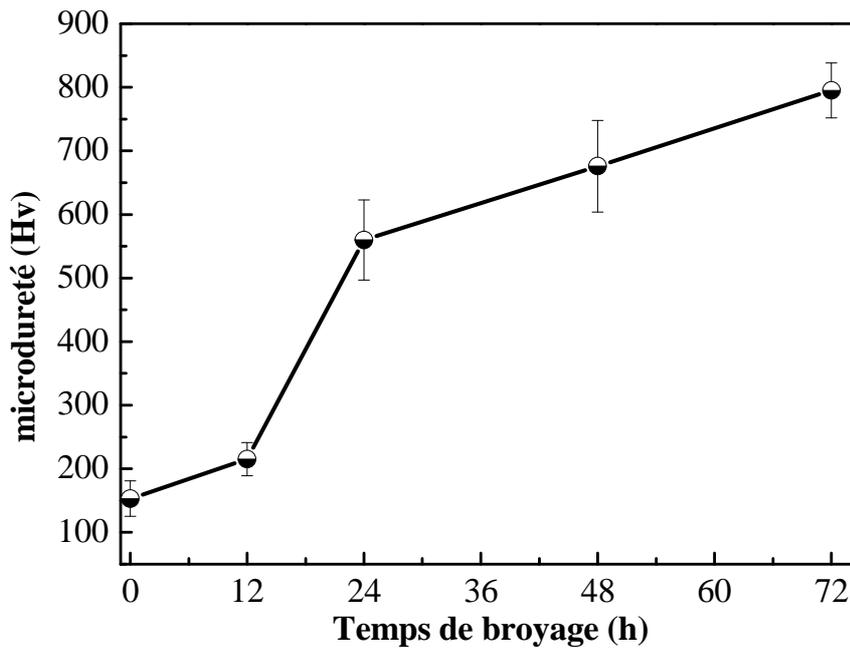
### 3.5 Microdureté Vickers

La formation de la phase B2-NiTi peut être suivie par mesure de microdureté. La figure 3.27 présente l'évolution de cette propriété mécanique en fonction du temps de broyage. Durant les 12 premières heures de broyage, on constate une légère augmentation de la microdureté. Cette augmentation, estimée à 42 % par rapport au début de broyage, est due d'une part, à la diminution de la taille des grains des éléments Ni et Ti et, d'autre part, à la création des défauts cristallins tels que les dislocations et les joints de grains. La valeur de la microdureté atteinte après 12 h de broyage est de  $(215 \pm 26)$  Hv. Elle correspond à une taille des cristallites de  $\langle L \rangle_{\text{Ti}} = (37.0 \pm 1.5)$  nm et de  $\langle L \rangle_{\text{Ni}} = (40.0 \pm 1.5)$  nm). Neves et al. [45] ont obtenu après une activation mécanique pendant 4 h du mélange 50Ni-Ti50, une microdureté moyenne plus élevée égale à  $(433 \pm 38 \text{ Hv}_{0.1})$  pour des tailles des cristallites de  $\langle L \rangle_{\text{Ti}} = (22.0 \pm 1.5)$  nm et de  $\langle L \rangle_{\text{Ni}} = (23.0 \pm 1.5)$  nm). Par ailleurs, il a été montré dans le cas du Ni pur préparé par électrodéposition, dont la taille des grains varie entre 100  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ , une augmentation de la dureté d'un facteur de 5 [46-47]. Au-delà de 12 h de broyage, la microdureté passe de  $(215 \pm 26)$  Hv à  $(560 \pm 63)$  Hv après 24 h de broyage. Cette forte augmentation de 160 %, peut être expliquée par le début de formation de la phase B2-NiTi et semble être caractéristique de l'alliage NiTi obtenu par mécanosynthèse. En effet, Mousavi et al. [16] ont trouvé une augmentation de 200 % de la microdureté durant le stade de début de formation de l'intermétallique B2-NiTi. Après 48 h de broyage, durée pour laquelle la phase B2-NiTi est totalement formée, la microdureté continue à augmenter et atteint une valeur de  $(676 \pm 72)$  Hv. En réalité, à ce stade du broyage, l'augmentation de la microdureté est due non seulement à la formation de l'intermétallique mais aussi à la diminution de la taille des cristallites, à l'augmentation du taux de microdéformations et à la multiplication de la densité de dislocations. En effet, la taille des cristallites diminue de  $(25.0 \pm 1.5)$  nm à  $(8.0 \pm 1.5)$  nm entre 24 h et 72 h (tableau 3.6). Parallèlement le taux de microdéformations augmente de  $(1.03 \pm 0.05)$  % à  $(2.00 \pm 0.05)$  %. De même la densité de dislocations augmente de  $(0.56 \pm 0.06) \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  à  $(3.22 \pm 0.30) \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . La valeur de la microdureté obtenue, après 72 h de broyage, est de  $(795 \pm 43)$  Hv, proche de celle obtenue par Itsukaichi et al. [9]. Ces auteurs ont trouvé une valeur de 800 Hv pour l'amorphe obtenu à partir de la poudre NiTi broyée pendant 100 h puis compactée à froid. Cependant, elle est différente par rapport à celle obtenue pour les massifs qui est comprise dans l'intervalle (250-370 Hv) [48-50]. Mousavi et al. [16], ont reporté qu'après 60 h de broyage du mélange Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, la microdureté atteint une

valeur de 922 Hv pour une taille des cristallites de  $\langle L \rangle = 25$  nm et un taux de microdéformations de  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = 1.2$  %.

Temps de broyage (h)	$\langle L \rangle \pm 1.5$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \pm 0.05$ (%)	$\rho \times 10^{16}$ (m <sup>-2</sup> )	Hv
24	25	1.03	0.56 ± 0.06	560 ± 63
48	12	2.10	2.33 ± 0.34	676 ± 72
72	8	2.00	3.22 ± 0.30	795 ± 43

**Tableau 3.6 :** Propriétés microstructurales et mécaniques de la phase B2-NiTi en fonction du temps de broyage.



**Figure 3.27 :** Evolution de la microdureté Vickers en fonction du temps de broyage.

Sur la figure 3.28 est présentée le tracé de Hall-Petch qui relie la microdureté de la poudre à la taille des cristallites. Il montre une variation linéaire de la microdureté en fonction de  $\langle L \rangle^{-1/2}$  dont la pente est égale à  $k = (15.18 \pm 0.35)$  GPa.nm<sup>1/2</sup>. Ainsi la variation de la microdureté  $Hv = f(\langle L \rangle^{-1/2})$  suit la loi de Hall-Petch [51] :

$$H_v = H_0 + k \langle L \rangle^{-1/2} \quad (3.4)$$

où  $H_0$  et  $k$  sont des constantes dépendantes du matériau.

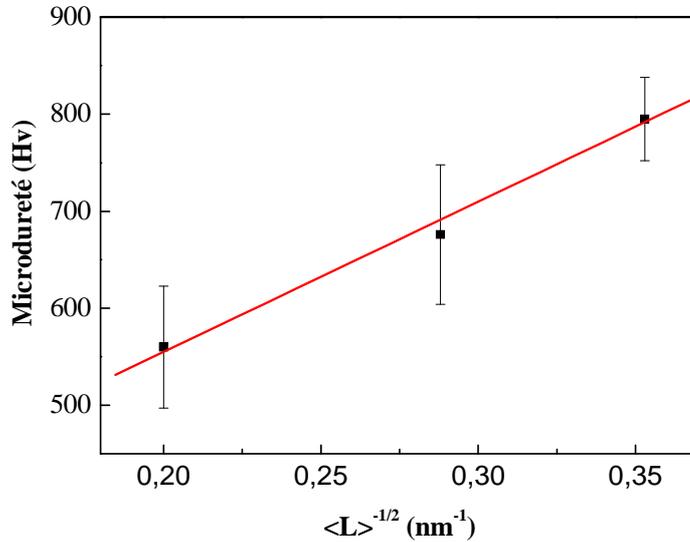


Figure 3.28 : Variation de la microdureté Vickers en fonction de la taille des cristallites.

Durant le broyage, les particules de poudre sont soumises à des déformations plastiques sévères créant une grande densité de défauts tels que les défauts ponctuels, les dislocations et les joints de grains. Au début de broyage, ces déformations sont localisées dans les bandes de cisaillement constituées de trains de dislocations. Au fur et à mesure que le processus de broyage avance, les dislocations s'organisent et forment des cellules d'écroutissage provoquant le durcissement de la poudre. A un taux de microdéformations donné, la multiplication des dislocations est contrebalancée par la vitesse d'annihilation et le rôle des dislocations devient négligeable. Des déformations supplémentaires se produisent alors à travers les joints de grains.

Mousavi et al. [16] ont vérifié la loi de Hall-Petch pour l'intermétallique NiTi et ils ont obtenu une pente de l'ordre de  $k = 23.67 \text{ GPa} \cdot \text{nm}^{1/2}$ . On peut conclure que la pente  $k$  est une constante qui dépend non seulement du type de matériau mais aussi des conditions d'élaboration. Pour le fer pur broyé à différentes vitesses de rotation, le tracé de Hall-Petch montre une variation linéaire de la microdureté avec une pente positive  $k$  égale à  $20.55 \text{ GPa} \cdot \text{nm}^{1/2}$  [52]. De même, Jang et al. [53] ont trouvé pour le Fe nanocristallin une valeur de  $k$  égale à  $21.66 \text{ GPa} \cdot \text{nm}^{1/2}$  lorsque la taille des cristallites est comprise entre 6 et 9 nm. Un comportement similaire de la loi de Hall-Petch a été observé pour le Cu produit par

condensation sous gaz inerte dont la taille des cristallites varie du micron jusqu'à 5 nm [54]. D'autres travaux ont montré une variation linéaire de la loi de Hall-Petch avec l'existence de deux domaines. Le premier domaine a été attribué aux mécanismes d'écrouissage au niveau des grains de poudre. Le second domaine est attribué aux déformations plastiques accumulées aux joints de grains [55, 56]. De même, cette déviation a été observée pour les métaux purs nanocristallins tels que le cuivre [57], le Palladium [57] et le nickel [58], les intermétalliques Nb<sub>3</sub>Al [59] et TiAl [60] ainsi que pour les alliages tels que NiP [61] et les alliages à base de Fe [62].

Dans le cas du mélange nanocristallin Fe-Mo-Si-B, la relation normale de Hall-Petch existe seulement pour une taille des cristallites supérieure à une taille critique égale à  $\langle L \rangle = 47$  nm [63]. Par contre, une relation anormale de Hall-Petch avec une valeur négative de la pente  $k$  est obtenue pour une taille des cristallites inférieure à cette taille critique. Un comportement similaire a été observé pour l'intermétallique NiZr<sub>2</sub> avec une taille critique de 19 nm. Pour l'alliage nanocristallin Ni-P, la relation anormale de Hall-Petch est obtenue pour une taille des cristallites allant de quelques nanomètres à 120 nm.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme de formation de l'alliage Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage, à partir des éléments purs de Ni et de Ti.

L'observation au microscope électronique à balayage a montré qu'au début de broyage, les particules de poudre se présentent sous forme de plaquettes allongées de dimensions irrégulières. Ces dernières s'affinent au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

L'analyse par diffraction des RX montre la dissolution progressive du Ti dans le Ni conduisant ainsi à la formation d'une phase désordonnée B2-NiTi à caractère nanocristallin de structure cc, de paramètre de maille  $a = (0.3002 \pm 0.0010)$  nm et de groupe d'espace Pm-3m. L'évolution des paramètres microstructuraux, en fonction du temps de broyage, des éléments purs et de la phase B2-NiTi montre une diminution de la taille des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations et de la densité de dislocations. Tous ces paramètres confirment le caractère nanocristallin et désordonné de nos poudres et mène à un durcissement structural de la poudre. En effet, la variation de la microdureté en fonction de  $\langle L \rangle^{-1/2}$  suit la loi de Hall-Petch avec une pente  $k = (15.18 \pm 0.35)$  GPa.nm<sup>1/2</sup>. Cette constante  $k$  dépend du type de matériau et du mode d'élaboration.

L'analyse par microscopie électronique en transmission de la poudre broyée pendant 24 h, montre une hétérogénéité de structure comme en taille des cristallites. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la structure devient homogène. Elle est composée d'une seule phase désordonnée B2-NiTi avec une taille moyenne des cristallites comparable à celle trouvée par diffraction des RX.

## References

- [1] **P. S. Gilman** and **J. S. Benjamin**, *Mechanical alloying*, Ann. Rev. Mater. Sci. Vol. 13 (1983) 279-300.
- [2] **J. S. Benjamin** and **T. E. Volin**, *The mechanism of mechanical alloying*, Metall. Trans. 5 (1974) 1929-1934.
- [3] **H. Moumeni**, **S. Alleg**, **J. M. Greneche**, *Structural properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanostructured powder prepared by mechanical alloying*, J. Alloys Comp. 386 (2006) 12-19.
- [4] **R. S. Hyam**, **K. M. Subhedar**, **S. H. Pawar**, *Suspension stability studies for the electrophoretic deposition of boron films*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 315 (2008) 61-65.
- [5] **J. Charbonnier**, **P. de Rango**, **D. Fruchart**, **S. Miraglia**, **L. Pontonnier**, **S. Rivoirard**, **N. Skryabina**, **P. Vulliet**, *Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride*, J. Alloys Comp. 383 (2004) 205-208.
- [6] **T. Ziller**, thèse de doctorat, Université de Nancy (2002) France.
- [7] **Z. Zhang**, **R. Sandström**, **K. Frisk**, **A. Salwén**, *Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling*, Pow. Tech. 137 (2003) 139-147.
- [8] **W. Gu**, **C. W. Goh**, **L. S. Goi**, **C. S. Lim**, **A. E. W. Jarfors**, **B. Y. Tay**, **M. S. Yong**, *Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni-50Ti alloy*, Mater. Sci. Eng. A 392 (2005) 222-228.
- [9] **T. Itsukaichi**, **S. Ohura**, **J. G. Cabanas-Moreno**, **M. Umemoto** and **I. Okane**, *Characterisation and consolidation of mechanically alloyed 50Ni-50Ti (at.-%) powder mixtures*, Mater. Sci. Tech. 9 (1993) 799-804.
- [10] **C.B. Martins**, **G. Silva**, **B.B. Fernandes**, **E. C. T. Ramos**, **D. A. Mardegan**, **A. S. Ramos**, *High-energy ball milling of Ni-Ti and Ni-Ti-Nb powders*, Mater. Sci. Forum. V 530-531 (2006) 211-216.
- [11] **D. G. Morris**, **M. A. Morris**, *NiTi Intermetallic by mixing, milling and interdiffusing elemental components*, Mater. Sci. Eng. A 110 (1989) 139-149.
- [12] **Y. Makifuchi**, **Y. Terunuma**, **M. Nagumo**, *Structural relaxation in amorphous Ni-Ti alloys prepared by mechanical alloying*, Mater. Sci. Eng. A 226-228 (1997) 312-316.
- [13] **S. K. Sadrnezhaad**, **A. R. Selahi**, *Effect of mechanical alloying and sintering on Ni-Ti powders*, Mater. Manufact. Proc. V19 (2004) 475-486.

- [14] **A. Takasaki**, *Mechanical alloying of the Ti-Ni system*, Phys. Stat. Sol. (a) 169 (1998) 183-191.
- [15] **X. Jiang, X. Gao, D. Song**, *Phase development and crystallization kinetics of NiTi prepared by mechanical alloying*, J. Mater. Sci. Technol. V19 (2003) 560-562.
- [16] **T. Mousavi, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi**, *Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying*, Mater. Sci. Eng. A 487 (2008) 46-51.
- [17] **R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw**, *The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*, J. Non-Cryst. Solids. 76 (1985) 281-302.
- [18] **M. C. A. da Silva, A. C. R. Veloso, R. M. Gomes, S. J. G. de Lima, T. A. A de Melo, F. Ambrozio Filho**, *Microstructural characterization of equiatomic NiTi alloy prepared by high energy milling*, Mater. Sci. Forum. V530-531 (2006) 53-58.
- [19] **H. G. Kim, K. Sumiyama, K. Suzuki**, *Formation and thermal stability of nanocrystalline Cu-Ti-Ni prepared by mechanical alloying*, J. Alloys Compd. 239 (1996) 88-93.
- [20] **Y. Jiraskova, K. Zabransky, I. Turek, J. Bursik, D. Jancik**, *Microstructure and physical properties of mechanically alloyed Fe-Mo powder*, J. Alloys Compd. 477 (2009) 55-61
- [21] **S. Loudi**, Thèse de Doctorat, Université de Annaba (2010) Algérie.
- [22] **F. Z. Bentayeb**, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2005) Algérie.
- [23] **N. Bensebaa**, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2005) Algérie.
- [24] **N. Bensebaa, S. Alleg and J. M. Grenèche**, *Phase transformations of mechanically alloyed Fe-Cr-P-C powders*, J. Alloys Compd. 393 (2005) 194-203.
- [25] **X. Zhao, Y. Ding, L. Ma, X. Shen, S. Xu**, *Structure, morphology and electrocatalytic characteristics of nickel powders treated by mechanical milling*, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 6351-6356.
- [26] **H. Dutta, S.K. Pradhan, M. De**, *Microstructural evolution on ball-milling elemental blends of Ni, Al and Ti by Rietveld's method*, Mater. Chem. Phys. 74 (2002) 167-176.
- [27] **W.B. Pearson**, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1958, p. 797.
- [28] **L. Battezzati, G. Cocco, L. Schiffini, S. Enzo**, *Thermal Properties of Mechanically Alloyed NiTi Powders*, Mater. Sci. Eng. 97 (1988) 121-124.
- [29] **A. F. Polesya and L. S. Sluipchenko**, Russ. Metall. 6 (1973) 103.

- [30] **A.V. Dobromyslov, R.V. Churbaev, V.A. Elkin and T.L. Trenogina**, *Mechanical alloying of Ti-Ni alloys under high pressure*, *Scrip. Mater.* Vol. 41, No. 9 (1999) 1015-1021.
- [31] **R. E. Smallman, R. J. Bishop**, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, Elsevier (1999).
- [32] **C. C. Koch**, *Top down-synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 91-99.
- [33] **H.J. Fecht**, *Nanostructure formation by mechanical attrition*, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 33-42.
- [34] **H. Moumeni, S. Alleg, J. M. Grenèche**, *Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powders*, *J. Alloys Comp.* 419 (2006) 140-144.
- [35] **S. Tria, O. Elkedim, W.Y. Li, H. Liao**, *Ball milled Ni-Ti powder deposited by cold spraying*, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 334-336.
- [36] **S. O. Gashti, A. Shokuhfar, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, B. Nasiri-Tabrizi**, *Synthesis of nanocrystalline intermetallic compounds in Ni-Ti-Al system by mechanochemical method*, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 344-348.
- [37] **J. S. Blázquez, J. J. Ipus, M. Millán, V. Franco, A. Conde, D. Oleszak, T. Kulik**, *Supersaturated solid solution obtained by mechanical alloying of 75% Fe, 20% Ge and 5% Nb mixture at different milling intensities*, *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 169-178.
- [38] **S. Galdéano**, thèse de Doctorat, Université de Paris 7 (2001) France.
- [39] **M. Delshad Chermahini, S. Sharafi, H. Shokrollahi, M. Zandrahimi**, *Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> powders prepared by mechanical alloying*, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 18-22.
- [40] **M. Delshad Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi**, *The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe-Co alloys*, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 45-50.
- [41] **X. Zhang, H. Wang, C. C. Koch**, *Mechanical behavior of bulk ultrafine-grained and nanocrystalline Zn*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 6 (2004) 53-93.
- [42] **Y. H. Zhao, H. W. Sheng, K. Lu**, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*, *Acta mater.* 49 (2001) 365-375.
- [43] **W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czeppe**, *Mechanically alloyed and hot pressed Ni-49.7Ti alloy showing martensitic transformation*, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 844-848.

- [44] **S. Loudi, F.-Z. Bentayeb, J. J. Suñol, L. Escoda**, *Formation study of the ball-milled Cr<sub>20</sub>Co<sub>80</sub> alloy*, J. Alloys Compd. 493 (2010) 110-115.
- [45] **F. Neves, I. Martins, J.B. Correia, M. Oliveira, E. Gaffet**, *Mechanically activated reactive forging synthesis (MARFOS) of NiTi*, Intermetallics 16 (2008) 889–895.
- [46] **U. Erb**, *Electrodeposited nanocrystals: synthesis, properties and industrial applications*, nanostructur. Mater. 6 (1995) 533-538.
- [47] **A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust**, *Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel*, Scrip. Metall. Mater. 27 (1992) 1185-1188.
- [48] **K.Y. Chiu, F.T. Cheng, H.C. Man**, *Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion*, Mater. Sci. Eng. A 402 (2005) 126-134.
- [49] **D. E. Burkes, G. Gottoli, H. C. Yi, J. J. Moore**, *Combustion synthesis and mechanical properties of dense NiTi-TiC intermetallic-ceramic composites*, Met. Mater. Trans. A 37 (1) (2006) 235-242.
- [50] **K. Gall, K. Juntunen, H. J. Maier, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov**, *Instrumented micro-indentation of NiTi shape memory alloys*, Acta Mater. 49 (2001) 3205-3217.
- [51] **E. O. Hall**, *The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results*, Proc. Phys. Soc. London Sect. B. 64 (1951) 747-753.
- [52] **P. Le brun, E. Gaffet, L. Froyen, L. Delaey**, *Structure and properties of Cu, Ni and Fe powders milled in planetary ball mill*, Scrip. Metall. Mater. 26 (1992) 1743-1748.
- [53] **J. S. C. Jang, C. C. Koch**, *The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling*, Scrip. Met. Mater. 24 (1990) 1599-1604.
- [54] **G. W. Nieman, J. R. Weertman, R. W. Siegel**, *Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd*, J. Mater. Res. 6 (1991) 1012-1027.
- [55] **H. Laala-Bouali**, Thèse de Magister, Université de Annaba (2008) Algérie.
- [56] **M. Zougare**, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- [57] **A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter**, *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*, Scrip. Metall. 23 (1989) 1679-1684.
- [58] **T. Christman, M. Jaim**, Scrip. Mat. 24 (1990) 1599.
- [59] **K. Kim, K. Okasaki**, *Nano-crystalline consolidation of powders by EDS*, Mater. Sci. Forum. 88-90 (1992) 553-560.

- [60] **H. Chang, H. J. Hôfler, C. J. Altstetter, R. S. Averbach**, *Synthesis, processing and properties of nanophase TiAl*, *Scrip. Met. Mater.* 25 (1991) 1161-1166.
- [61] **X. D. Liu, J. Zhu, J. Jiang, J. T. Wang**, *Preparation, structure and properties of nanocrystalline FeMoSiB alloys*, *J. Alloy Compd.* 198 (1993) 85-89.
- [62] **X. D. Liu, J. T. Wang, Z. Q. Hu, B. Z. Ding**, *Structure and properties of Fe-based nanocrystalline alloys containing a small amount of transition elements*, *Mater. Sci. Eng.* A169 (1993) L17-L19.
- [63] **K. Lu**, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties*, *Mater. Sci. Eng.* R16 (1996) 161-221.

## **Chapitre 4**

**Elaboration des revêtements NiTi par projection à froid (cold spray) et par pulvérisation cathodique à magnétron**

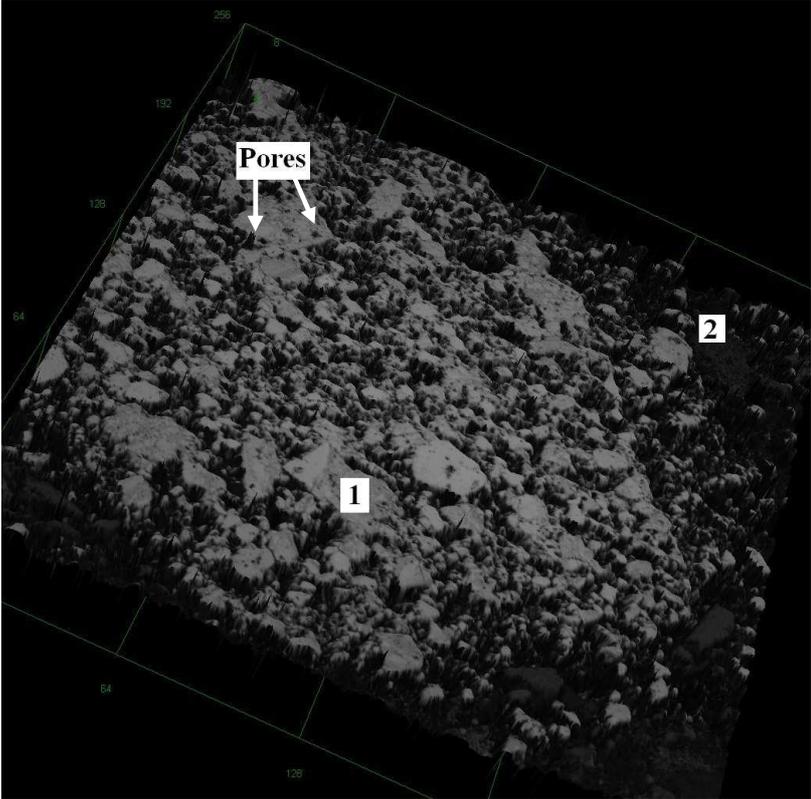
Dans le chapitre précédent, nous avons présenté le mécanisme de formation de l'intermétallique NiTi à partir des poudres élémentaires de Ti et de Ni en fonction du temps de broyage. L'intermétallique B2-NiTi nanocristallin est obtenu après 48 h de broyage. Dans ce chapitre et dans un premier temps, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus par projection à froid (cold spray) de l'intermétallique à partir de la poudre broyée pendant 48 h. Pour caractériser le revêtement, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures de microdureté.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'étude structurale du film mince obtenu par pulvérisation cathodique à magnétron. L'objectif final étant d'élaborer des alliages à mémoire de forme NiTi sous forme de couches minces nanostructurées afin d'améliorer leurs propriétés par rapport à leurs homologues microcristallins, dits conventionnels. La caractérisation structurale de ce film mince obtenu à partir d'une cible B2-NiTi nanostructurée, fabriquée par projection à froid (cold spray), a été effectuée par diffraction des rayons X et par spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

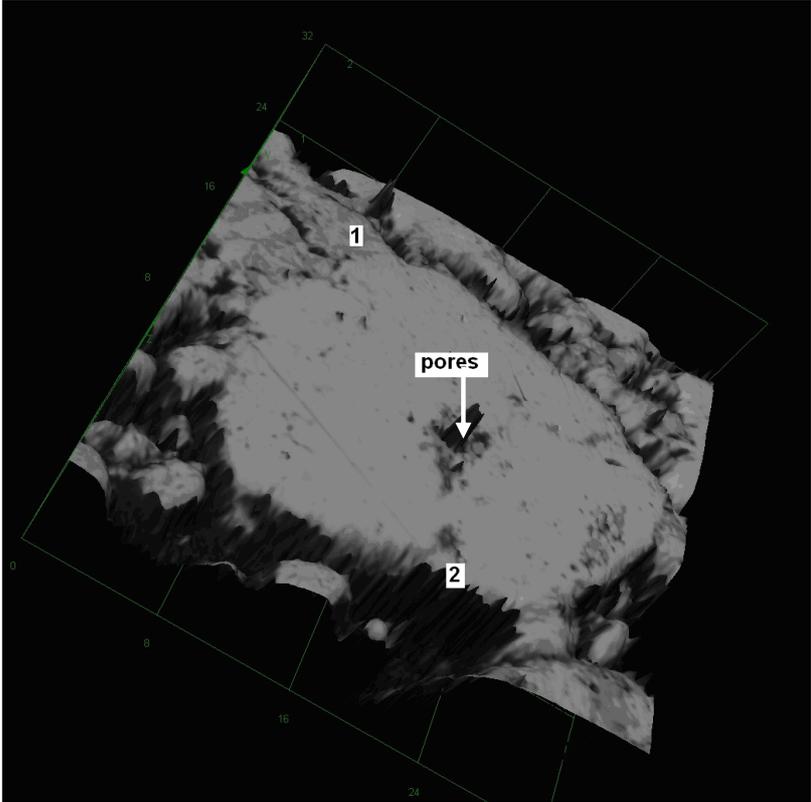
## **4.1 Projection à froid**

### **4.1.1 Morphologie de la poudre avant projection**

Pour vérifier l'état de surface des particules de poudre avant dépôt, nous avons réalisé des micrographies en microscopie optique en trois dimensions de la coupe transversale de la poudre broyée pendant 48 h (Fig. 4.1). Deux contrastes sont observables : (i) une surface grise notée 1 qui correspond à la poudre (ii) une surface noire notée 2 qui correspond à la résine. On constate à partir de cette image, l'existence de différentes tailles de particules. Ces images confirment l'existence d'une faible distribution en taille et en forme des particules avec la présence de pores à l'intérieur des particules. La figure 4.1 (b) montre le grossissement d'une particule de poudre. Le pore observé sur cette figure est probablement provoqué par polissage lors de la préparation des échantillons.



(a)

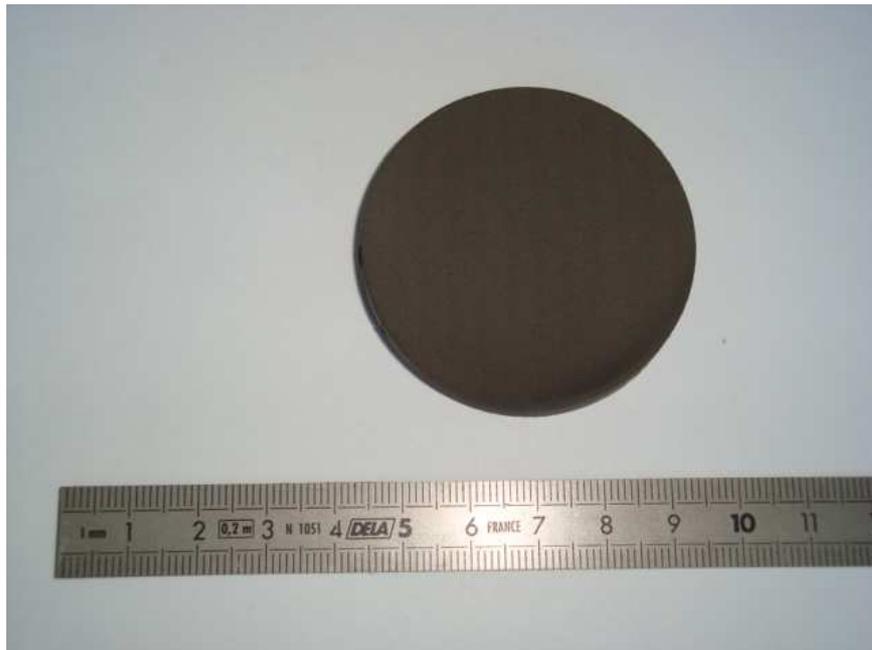


(b)

Figure 4.1: Micrographie optique de la coupe transversale de l'ensemble des particules (a) grossissement d'une particule (b), (1) poudre (2) résine.

#### 4.1.2 Formation du revêtement

Lors de la formation du revêtement, le pistolet de projection balaie le substrat avec une vitesse de 100 mm/s. Un déplacement vertical de 2 mm se fait pendant un temps court, puis le pistolet balaie le substrat de nouveau à la même vitesse. Le revêtement final est obtenu après 8 passes. Les surfaces du substrat de 50 mm de diamètre ainsi que ceux de 8 mm de diamètre ont été recouvertes par la poudre comme le montre la figure 4.2.

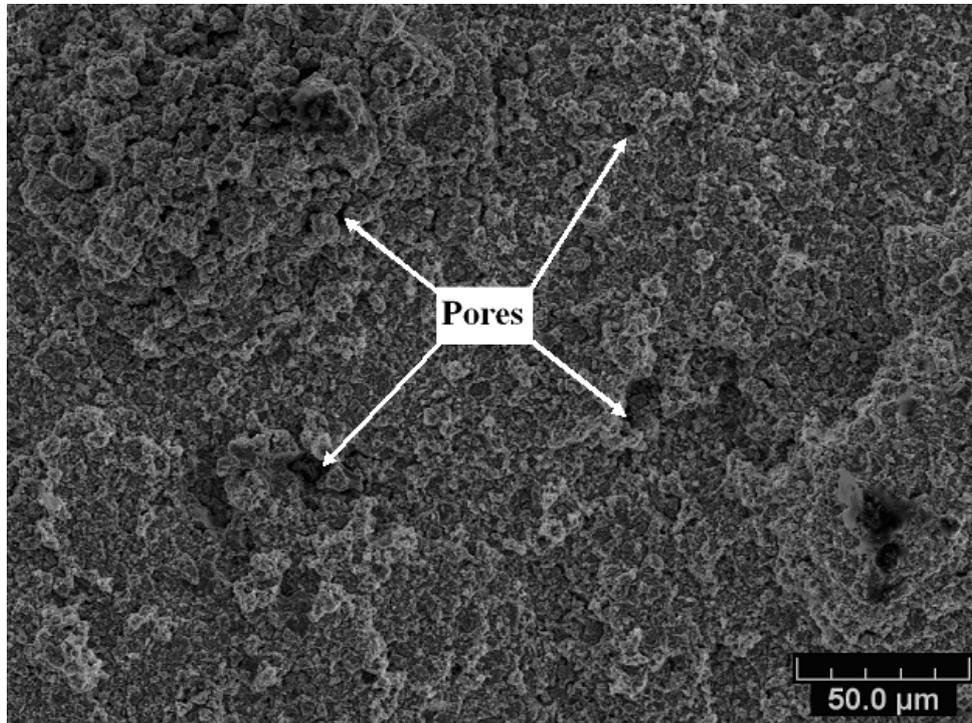


*Figure 4.2* : Photographie du revêtement (cible) obtenu par projection à froid.

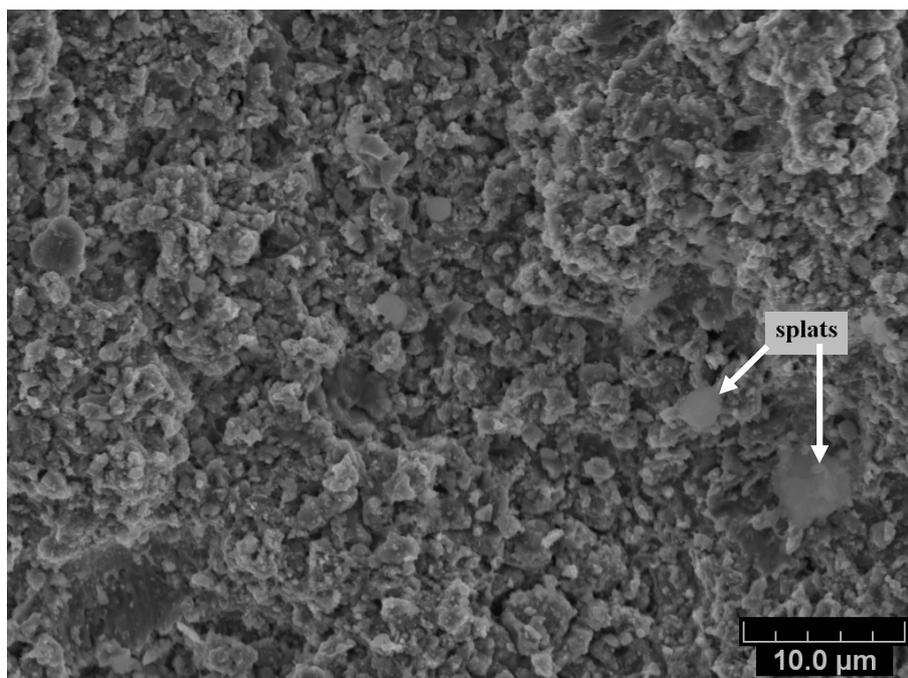
#### 4.1.3 Morphologie du revêtement

La figure 4.3 montre la photo MEB de la surface du revêtement obtenu à partir de la poudre broyée pendant 48 h. L'aspect du dépôt apparaît rugueux avec la présence de quelques pores. On observe aussi des agglomérats de petites particules aux formes arrondies similaires à ceux observés après broyage (Fig. 3.1). Ceci montre que les particules ne sont pas déformées et que la partie supérieure du revêtement a conservé sa morphologie sphéroïdale. En effet, les fines particules, observées sur la surface du revêtement, sont dues à la fracturation de grosses particules lors de l'impact avec le substrat. De ce fait, les particules vont venir s'écraser sur une surface de particules solides déjà existante. Leur déformation est alors difficile. Toutefois, à fort grossissement, certains « splats » sont observés sur la surface

indiquant qu'une sévère déformation plastique s'est produite à cet endroit (Fig. 4.4). Ceci s'explique par le fait que les particules n'aient pas la même vitesse au moment de l'impact sur le substrat.

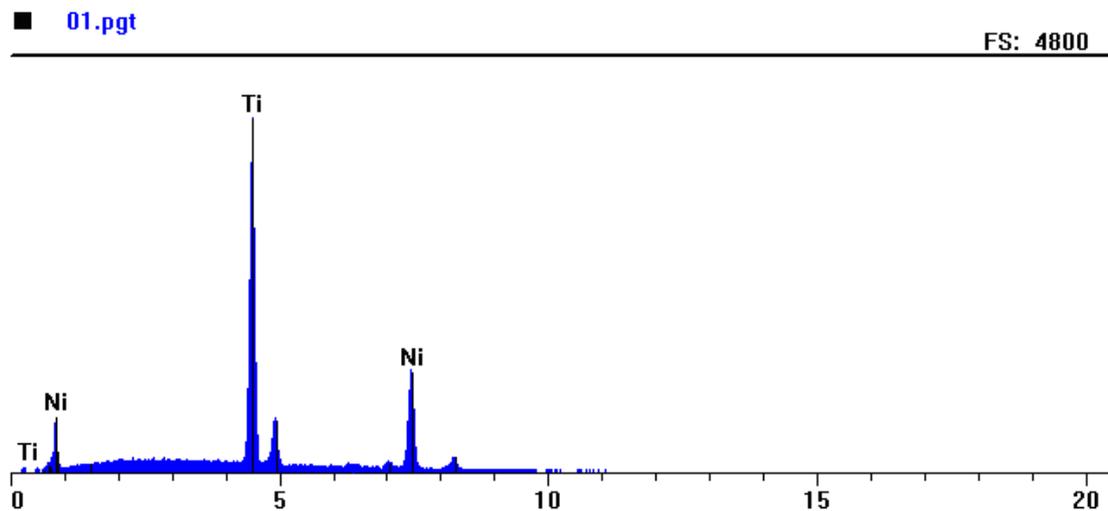


*Figure 4.3* : Image MEB de la surface du revêtement (G 500).



*Figure 4.4*: Surface du revêtement obtenu à partir de la poudre broyée (G 2500).

Les analyses EDS réalisées dans différentes zones du revêtement confirment la présence des éléments constitutifs de la cible : titane et nickel en même proportion. Aucune trace de cuivre (élément constitutif du substrat) n'a été observée malgré la faible épaisseur du revêtement. Ceci confirme que la surface du substrat a été totalement recouverte. Un exemple de l'analyse EDS est reporté sur la figure 4.5.

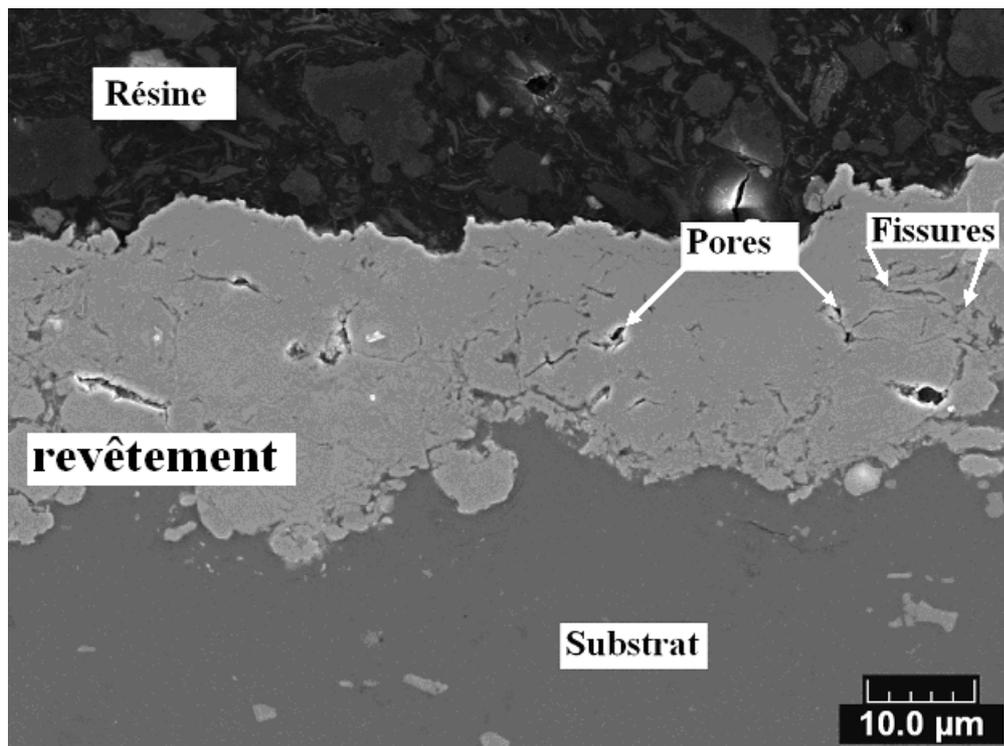


*Figure 4.5 : Analyse EDS du revêtement.*

Au cours de la projection à froid, trois mécanismes majeurs se produisent: (i) l'accélération des particules de poudre à une vitesse supérieure à la vitesse critique. Cette dernière varie dans la gamme de 500-900 mm/s et elle dépend de la nature de la poudre et du substrat utilisé (ii) la déformation plastique de ces particules et leur adhérence avec le substrat (iii) la formation du revêtement.

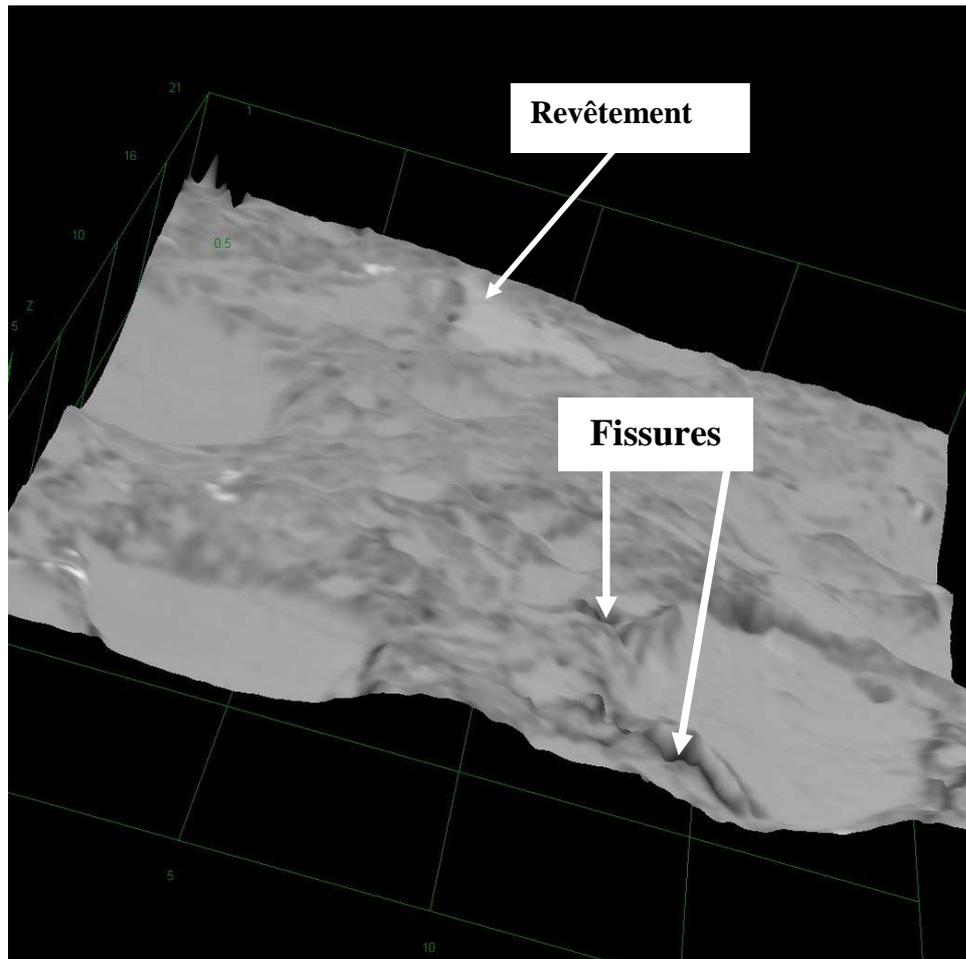
Pour vérifier la morphologie en profondeur du revêtement et son adhérence avec le substrat nous avons effectué une micrographie MEB de la coupe transversale du revêtement (Fig. 4.6). Le revêtement présente une épaisseur comprise entre 25 et 30  $\mu\text{m}$  et une bonne adhérence entre les interfaces revêtement/substrat. Cependant, la micrographie montre la présence de quelques fissures à la surface supérieure du revêtement qui sont probablement dues à une faible liaison des couches adjacentes du revêtement [1-2] et/ou aux déformations provoquées par la force d'impact qui doit être élevée. Certains pores sont également observés. Deux facteurs influencent la porosité du revêtement : la dureté et la taille des particules. Quand la dureté de la poudre projetée est élevée, la déformation des particules lors de l'impact est difficile et par conséquent leur adhérence est inexistante. Quand la taille des

particules est élevée, elle présente une faible résistance à l'air environnant lors de la projection et par conséquent son énergie lors de l'impact est faible, ce qui conduit à une mauvaise adhérence au substrat. En effet, Ajdelsztajn et al. [2] ont montré que la forme irrégulière des petites particules de poudre obtenues par broyage mécanique à la température de l'azote liquide (cryomilling) présente un avantage aérodynamique pour le processus de la projection à froid. Ces particules ont une vitesse supérieure à la vitesse critique qui leur permet de se déformer plastiquement lors de l'impact et de bien adhérer au substrat.



*Figure 4.6* : Micrographie MEB de la coupe transversale du revêtement.

La figure 4.7 présente une image en 3D prise par microscope optique d'une coupe transversale. Deux zones de même composition sont observées sur le revêtement. Ces zones sont attribuées à la présence de différentes tailles de particules. On peut aussi constater à partir de cette image que les fissures se produisent entre les interfaces adjacentes des particules ayant une taille différente.



*Figure 4.7* : Micrographie optique (MO) de la coupe transversale du revêtement.

#### 4.1.4 Etude structurale et microstructurale du revêtement

Les diffractogrammes des RX du revêtement et de la poudre broyée pendant 48 h sont montrés sur la figure 4.8. Les deux diffractogrammes sont similaires et aucune transformation de phase ne s'est produite pendant la projection à froid. Seuls les pics de la phase B2-NiTi de paramètre de maille égal à  $(0.3005 \pm 0.0003)$  nm et de groupe d'espace Pm-3m sont observés. La conservation des phases initiales, après projection à froid, a été confirmée par plusieurs chercheurs et sur différents systèmes [2-9] et pourrait être liée à la température de propulsion  $T = 583^\circ\text{C}$  qui reste inférieure à la température de fusion de l'intermétallique B2-NiTi qui est de  $T_F = 1311^\circ\text{C}$ .

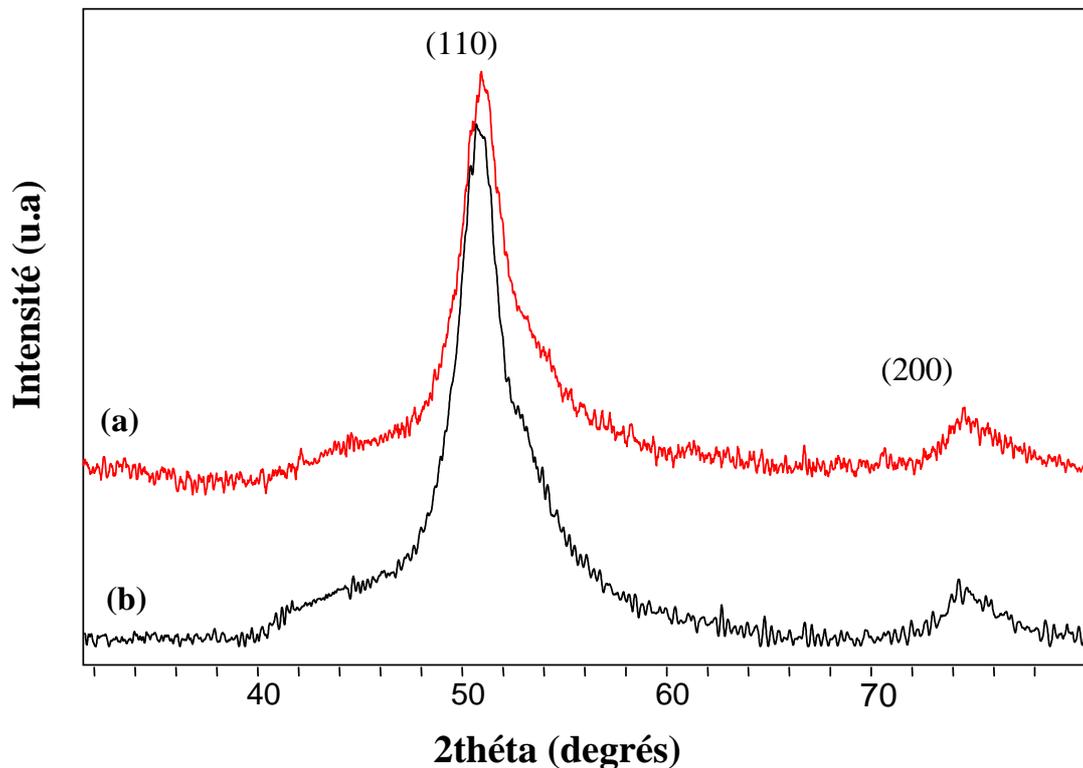


Figure 4.8 : Diffractogrammes des RX (a) poudre broyée pendant 48 h (b) revêtement.

En comparant le procédé de projection à froid avec d'autres techniques de projection thermique telles que : la projection à la flamme rapide (HVOF), la projection plasma,...etc l'oxydation, la transformation de phase, la décomposition, l'évaporation et la croissance des grains du métal sont inévitables. Tous ces problèmes rencontrés, au cours de la projection, sont dus à la température élevée. En effet, lors de la projection à froid la température de gaz est inférieure à la température de fusion des particules ce qui est tout à fait contraire au procédé de projection HVOF. Lors de ce dernier, le gaz est suffisamment chaud pour permettre la fusion des particules. La projection HVOF constitue une technique de dépôt à mi-chemin entre la projection plasma, pour laquelle quasiment toutes les particules sont fondues en traversant le plasma, et la projection par « cold spray », où le gaz de projection n'est pas assez chaud pour fondre les particules.

L'affinement par la méthode de Rietveld, des profils de pics de diffraction du mélange  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  broyé pendant 150 h révèle la formation de deux phases : une phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  de structure quadratique et une solution solide  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}, \text{B})$  de structure cubique centrée [10].

Après projection HVOF, en plus de ces deux phases, il y a formation d'une phase amorphe et de l'oxyde  $Fe_2O_3$ . La proportion de la phase amorphe et de la solution solide  $\alpha$ -Fe(Si,B) augmente avec l'épaisseur du revêtement. On observe également une augmentation de la taille des cristallites.

Wang et al. [7] ont projeté la poudre  $Fe_{60}Al_{20}$ -10Vol% $Al_2O_3$  broyée pendant 48 h par projection à froid. Les analyses par diffraction des rayons X indiquent qu'aucun pic correspondant à une phase d'oxyde n'a été détecté, contrairement au revêtement obtenu par HVOF [11]. Une autre étude réalisée par Wang et al. [8] concernant la poudre  $Fe_{60}Al_{40}$  broyée puis projetée à froid montre une faible présence d'oxygène (1.8 wt%) dans le revêtement. Ceci malgré que le pourcentage d'oxygène dans les poudres initiales soit égal à 0.52 wt% pour le Fe et à 0.8 wt% pour l'Al. Ce résultat est différent de celui obtenu par Ji et al. [12] lors de la projection HVOF de la poudre broyée FeAl où le pourcentage d'oxygène évalué est compris entre 13 et 15 wt%.

Les paramètres microstructuraux de la poudre NiTi broyée pendant 48 h avant et après projection sont rassemblés dans le tableau 4.1. La taille des cristallites et le taux de microdéformations du revêtement sont respectivement égaux à  $(14.0 \pm 1.5)$  nm et à  $(2.00 \pm 0.05)$  %. La densité des dislocations du revêtement calculée à partir de la formule (3.3) est égale à  $(1.90 \pm 0,25) 10^{16} m^{-2}$ . Ces paramètres sont comparables à ceux obtenus dans le cas de la poudre NiTi broyée durant 48 h (tableau 4.1).

<b>Paramètres microstructuraux</b>	<b>Avant projection</b>	<b>Après projection</b>
Taille des cristallites (nm)	$(12.0 \pm 1.5)$	$(14.0 \pm 1.5)$
Taux de microdéformations (%)	$(2.10 \pm 0.05)$	$(2.00 \pm 0.05)$
Densité de dislocations ( $10^{16}/m^2$ )	$(2.33 \pm 0.34)$	$(1.90 \pm 0.25)$

**Tableau 4.1** : Paramètres microstructuraux avant et après projection à froid.

Généralement, les propriétés structurales et microstructurales sont conservées après projection à froid. En effet, Ajdelsztajn et al. [2] ont montré que la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations du revêtement sont respectivement égaux à  $(24 \pm 6)$  nm et à 0.32 %. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par broyage mécanique en milieu azote liquide (cryomilling) pour lequel les paramètres microstructuraux sont égaux à  $\langle L \rangle = (21 \pm 4)$  nm et à  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = 0.28$  %. Par ailleurs, les propriétés microstructurales sont conservées quelle que soit la température de propulsion. En effet, les travaux de Li et al. [6] concernant l'alliage Fe-Si broyé pendant 40 h puis projeté sous deux températures de propulsion égales à 209°C et à 400°C ont montré que la taille des cristallites reste identique à celle obtenue avant projection (11 nm).

#### **4.1.5 Microdureté du revêtement**

Les valeurs de la microdureté des poudres avant et après 48 h de broyage et celles du revêtement sont rassemblées dans le tableau 4. 2.

---

<b>Poudre avant broyage</b>	<b>Poudre broyée pendant 48 h</b>	<b>Revêtement</b>
153 ± 12 (Hv)	706 ± 62 (Hv)	694 ± 31(Hv)

---

**Tableau 4.2** : Microdureté Vickers des poudres et du revêtement.

La valeur élevée de la microdureté de la poudre broyée pendant 48 h par rapport à celle avant broyage est due d'une part, à la formation de l'intermétallique et d'autre part, à l'affinement de la taille des cristallites et à l'accumulation de défauts à savoir, les joints de grains et les dislocations. Après projection à froid, la microdureté qui est égale à  $(694 \pm 31) \text{Hv}_{0.025}$ , reste comparable à celle de la poudre broyée.

Par ailleurs, Ajdelsztajn et al. ont étudié le comportement mécanique [13] de quatre échantillons :

- une poudre Al-Cu-Mg-Fe-Ni-Sc obtenue par atomisation (nommée poudre conventionnelle) et son revêtement (nommé revêtement conventionnel)
- la même poudre broyée pendant 8 h (nommée poudre nanocristalline) et son revêtement (nommée revêtement nanocristallin).

Ces auteurs ont trouvé une dureté du revêtement conventionnel égale à  $(3.75 \pm 0.30)$  GPa. Elle est supérieure à celle de la poudre projetée qui est égale à  $(2.32 \pm 0.20)$  GPa. Cet accroissement de la dureté est probablement provoqué par le mécanisme d'écrouissage lors de l'impact augmentant ainsi la densité de dislocations.

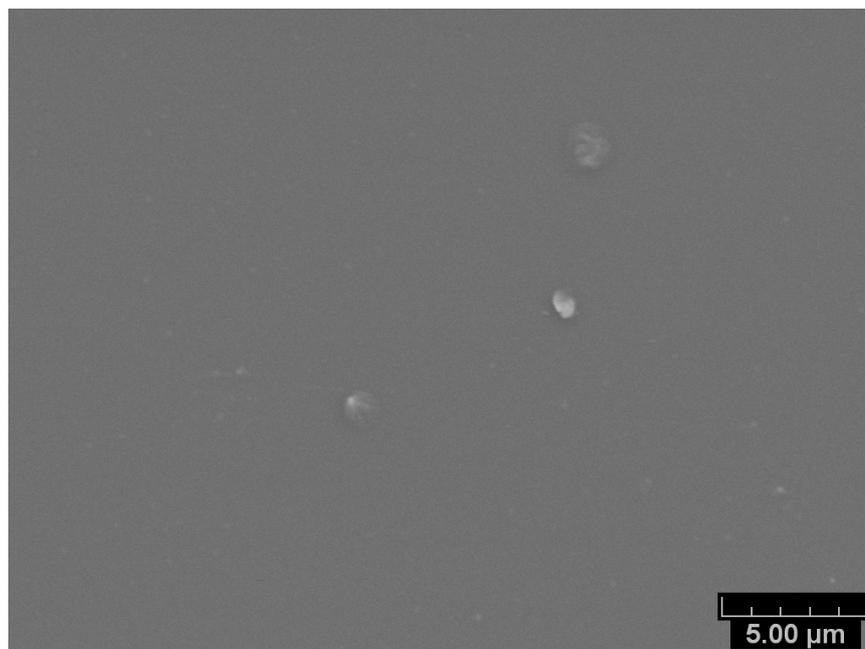
La dureté du revêtement nanocristallin est égale à  $(4.41 \pm 0.5)$  GPa, elle reste similaire à celle de la poudre broyée qui est de  $[(4.19 \pm 0.2)$  GPa]. Cela signifie qu'il n'y a aucune structure granulaire fortement déformée lors de l'impact qui favorise l'augmentation de la dureté (pas d'écrouissage).

En ce qui concerne l'aluminium Al 5083 broyé dans de l'azote liquide pendant 8 h puis projeté à froid, sa microdureté est égale à  $(261 \pm 8)$  Hv<sub>0.3</sub>. Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour le même élément mais compacté [5].

## **4.2 Pulvérisation cathodique à magnétron**

### **4.2.1 Morphologie du dépôt**

La figure 4.9 présente la micrographie MEB de la couche mince NiTi déposée sur un substrat en verre. On constate que le film présente un bon état de surface avec la présence de quelques pollutions. Les analyses EDS (Fig. 4.10) ont confirmé la présence du Ti et du Ni dans des proportions équivalentes avec la composition de la cible.



**Figure 4.9 :** Micrographie MEB de la surface de la couche NiTi obtenue par pulvérisation cathodique à magnétron.

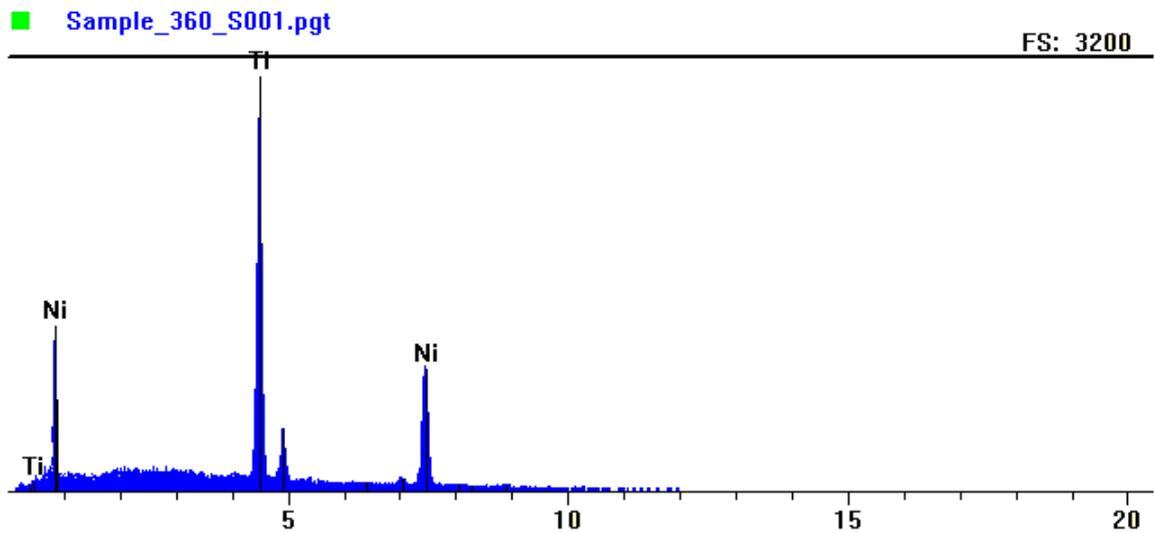


Figure 4.10 : Analyse EDS de la couche mince NiTi.

#### 4.2.2 Mesure de l'épaisseur de la couche mince NiTi

Des mesures de l'épaisseur de la couche mince NiTi, déposée sur un substrat en verre, ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre. Cet appareil sert à déterminer l'épaisseur du dépôt en mesurant la différence de marche entre la zone revêtue et celle non revêtue. L'épaisseur de la couche est de 447 nm correspondant à une valeur moyenne de neuf mesures. Cette faible épaisseur est due au taux de porosité de la cible nanométrique qui est important par rapport aux cibles microniques. Ainsi, les ions d'argon en subissant plusieurs collisions entre les pores vont perdre l'énergie qui leur permet d'arracher les atomes de la cible et de les déposer sur le substrat. La dureté de la cible est un autre facteur qui influe négativement sur l'épaisseur du dépôt.

#### 4.2.3 Etude par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des RX de la couche mince déposée sur un substrat en verre est montré sur la figure 4.11. Un seul pic de diffraction à  $2\theta = 50.62^\circ$  relatif au plan (110) de la phase B2-NiTi est observé, ce qui signifie que le film est de structure B2-NiTi.

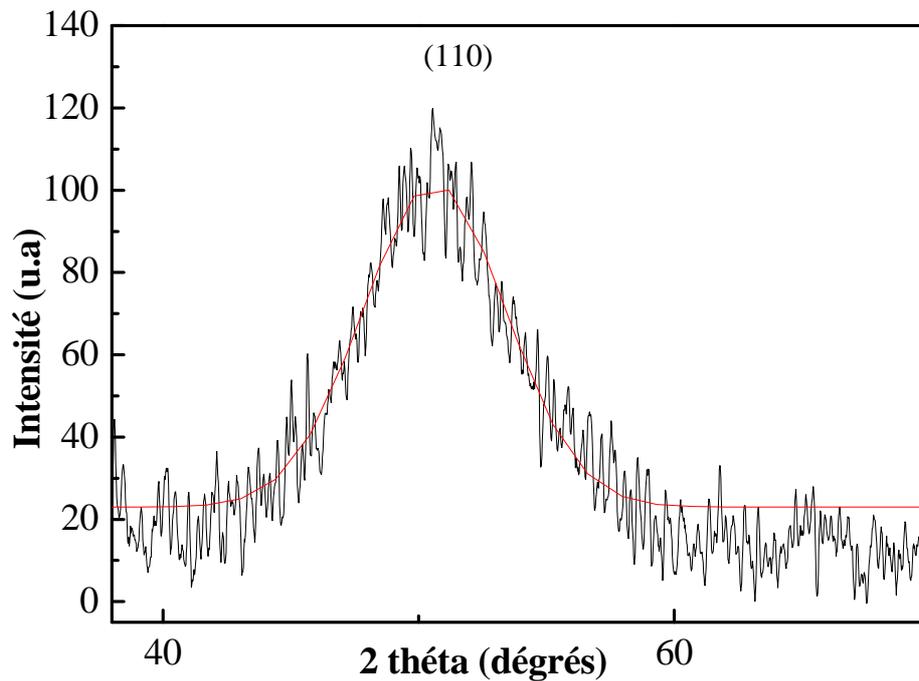


Figure 4.11 : Diffractogramme des RX de la couche mince NiTi obtenue par pulvérisation cathodique à magnétron.

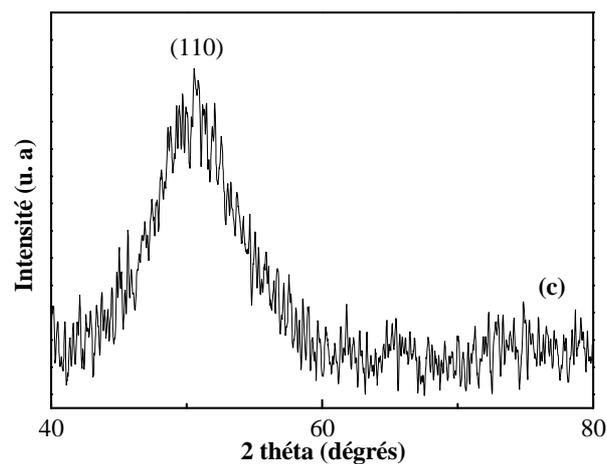
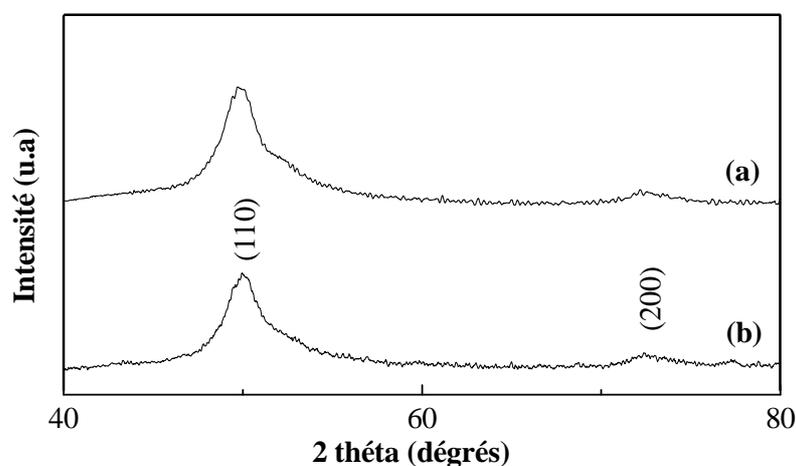
Technique d'élaboration	$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (nm)	$a$ (nm)
Broyage mécanique	49.85	0.2122	$0.3002 \pm 0.001$
Projection à froid	49.78	0.2125	$0.3005 \pm 0.0003$
Pulvérisation cathodique à magnétron	50.62	0.2092	0.296

Tableau 4.3 : Paramètres structuraux après broyage, après projection à froid et après pulvérisation cathodique à magnétron.

L'évolution des diffractogrammes des RX, en fonction de la méthode d'élaboration, est montrée sur la figure 3.12.

Le diffractogramme des RX de la couche mince montre, un élargissement du pic de diffraction, un léger déplacement vers les valeurs plus élevées de  $2\theta$ , une diminution de

l'intensité du pic de diffraction et une augmentation du bruit de fond. L'élargissement du pic de diffraction indique une diminution de la taille des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations. En revanche, la diminution de son intensité est liée à la faible épaisseur de la couche mince (447 nm). Quant au déplacement de ce pic de diffraction, il est dû à la présence de contraintes internes. Ces contraintes ont mené à une compression du réseau cristallin de 1.40 % (tableau 4.3).



**Figure 4.12** : Evolution du pic (110) de la phase B2-NiTi en fonction des techniques d'élaboration : (a) broyage mécanique (b) projection à froid (c) pulvérisation cathodique à magnétron.

La présence d'un seul pic de diffraction ne permet pas d'appliquer la méthode de Williamson-Hall. Nous avons donc utilisé la formule de Debye-Scherrer pour estimer la taille des cristallites. Cette méthode néglige l'effet des contraintes mais permet d'accéder rapidement à la taille de cristallites. La taille de cristallites calculée à l'aide de cette méthode est de 18.20 Å.

La densité de dislocations  $\rho$  de la couche mince NiTi est calculée à partir de la formule suivante [14] :

$$\rho = \frac{1}{L^2} \quad (4.1)$$

où L représente la taille des cristallites calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer.

La densité de dislocations trouvée est de  $3.01 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ . Elle est supérieure à celles trouvées pour la poudre broyée pendant 48 h et pour le revêtement. Cette différence peut être attribuée à la faible taille de cristallites de la couche mince.

#### **4.2.4 Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

Après avoir évalué les caractéristiques structurales de la couche mince NiTi, nous avons utilisé l'analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) afin de confirmer la composition de cette couche. Notons que ces analyses ont été réalisées sans décapage préalable.

La figure 4.13 montre un spectre large de la couche NiTi. Ce spectre a été enregistré sur une large plage d'énergies afin d'identifier tous les éléments présents à la surface de la couche. L'indexation des pics a été faite par comparaison avec la base des données fournie par l'appareil. Les analyses XPS ont ainsi révélé, en plus du nickel et du titane, la présence des éléments tels que l'oxygène, l'azote et le carbone. Nous constatons aussi que le rapport  $\text{Ti/Ni} = 1.25$ , est supérieur à la valeur 1 trouvée par analyse chimique (EDX). Un excès de Ti est donc présent à la surface de la couche. La présence des éléments de contamination de l'extrême surface tels que le C, N et O modifie aussi les pourcentages atomiques du Ti et du Ni. Un décapage ionique à l'argon est nécessaire pour éliminer ces éléments.

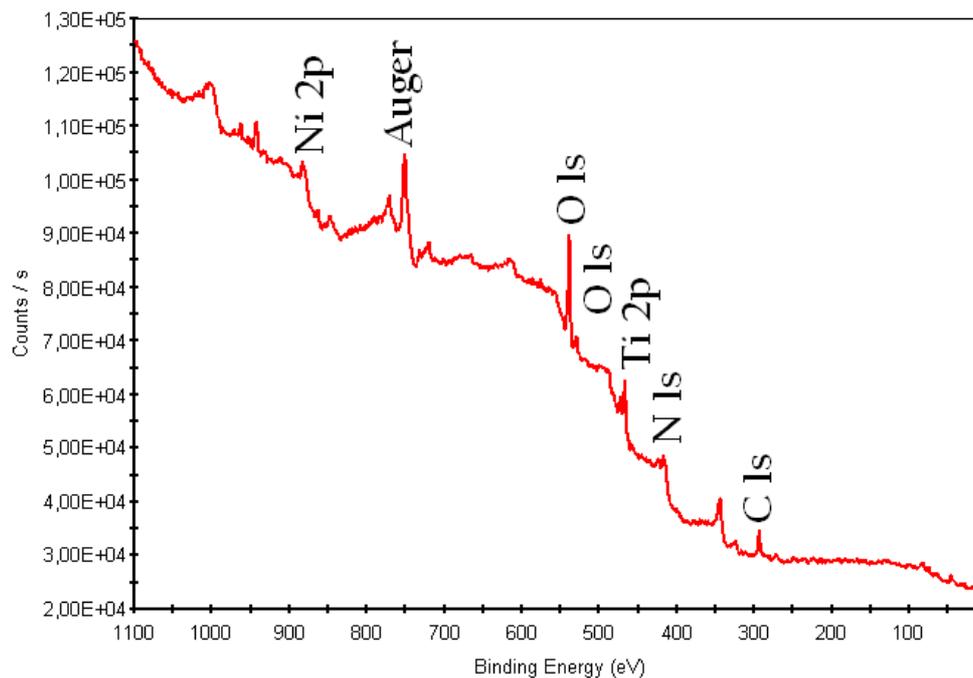
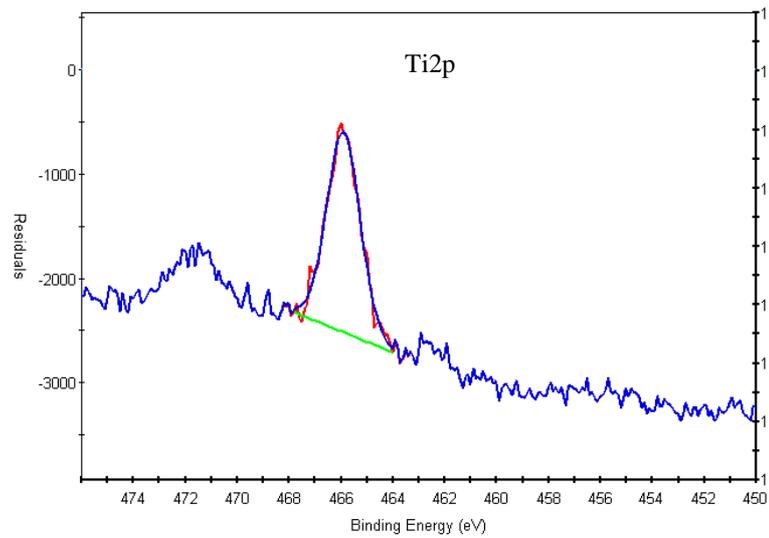


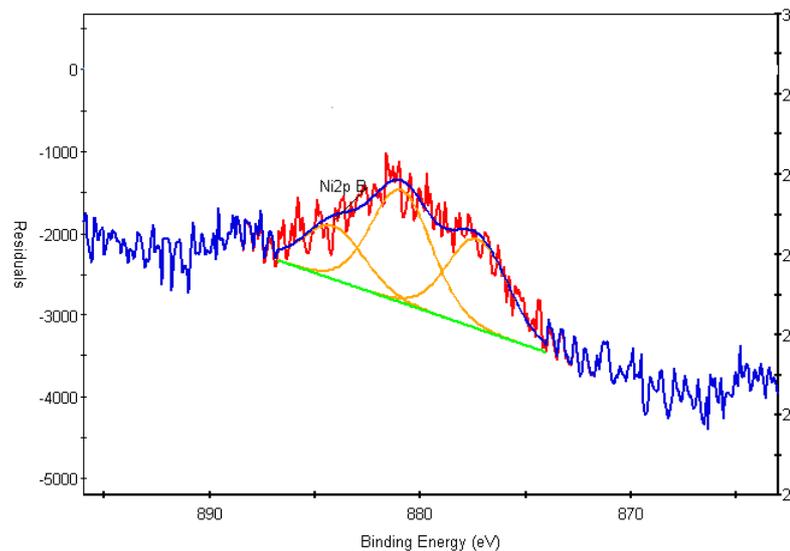
Figure 4.13 : Spectre large XPS de la couche mince NiTi sans décapage.

Après avoir identifié et positionné en énergie les différents éléments de la surface, nous avons enregistré séparément et à haute résolution les pics de Ti et de Ni. La figure 4.14 montre le spectre de Ti 2p situé à 458.84 eV. Ce pic est quasiment symétrique, ce qui semble signifier que le titane ne présente que des liaisons métalliques et pas de liaison oxyde. Il présente une énergie légèrement supérieure à celle du Ti-Ti métallique, ce qui permet d'affirmer qu'il représente le pourcentage de Ti engagé dans la liaison Ti-Ni (Fig. 4.13 (a)). Ce résultat confirme les analyses réalisées par diffraction des RX. En ce qui concerne le spectre du Ni 2p, nous enregistrons trois contributions. Le pic centré sur 870.21 eV est attribué au Ni (2p<sub>1/2</sub>) dans l'intermétallique NiTi [15-17]. En revanche, les deux autres pics centrés sur 873.85 eV et 877.05 eV pourraient être attribués soit à la formation d'un composé complexe constitué de titane, et de nickel, soit à la présence en surface d'oxyde ou de carbure de nickel.

Des analyses complémentaires avec décapage ionique sont en cours afin de mesurer la composition chimique du matériau à cœur et non en surface sans l'effet de contamination atmosphérique.



(a)



(b)

**Figure 4.14** : Spectres XPS sans décapage (a) Ti 2p (b) Ni 2p.

### 4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'intermétallique B2-NiTi obtenu par broyage mécanique a été projeté pour la première fois avec succès par le procédé de projection à froid. L'étude structurale par DRX d'une coupe transversale du revêtement n'a révélé aucune transformation de phase après la projection à froid. Les paramètres microstructuraux à savoir : le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites, le taux de

microdéformations et la densité des dislocations sont conservés lors de la projection à froid. Les analyses EDS confirment qu'il s'agit de l'intermétallique Ni<sub>50</sub>-Ti<sub>50</sub>.

Nous avons montré également qu'il est possible de déposer sous forme de couche mince l'intermétallique nanostructuré. Ce film mince d'épaisseur 447 nm a été déposé par pulvérisation cathodique à magnétron à partir de la cible obtenue par projection à froid. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a montré que le film déposé présente un bon état malgré la présence de quelques impuretés. L'étude réalisée par diffraction des rayons X confirme la présence de l'intermétallique B2-NiTi.

L'analyse du dépôt par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) a montré qu'il est difficile de déterminer de manière précise la composition chimique du film mince à cause de la contamination. Une étude complémentaire avec décapage ionique est en cours afin d'éliminer cette contamination.

## Références

- [1] **W.Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet**, *Characterizations of cold-sprayed Nickel–Alumina composite coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4855-4860.
- [2] **L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, J.M. Schoenung**, *Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying*, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1166-1172.
- [3] **E. Sansoucy, P. Marcoux, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin**, *Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2988-3996.
- [3] **S. Tria, O. Elkedim, W. Y. Li, H. Liao**, *Ball milled Ni–Ti powder deposited by cold spraying*, J. Alloys Comp. 483 (2009) 334-336.
- [4] **C.-J. Li, W.-Y. Li, W.-H. Ma**, *Charaterization of microstrure of nanostructured Fe-Si coating deposited by cold spray*, Proceeding of the international thermal spray conference, Oskda, Japan (May 10-12, 2004).
- [5] **L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, G. E. Kim, J. M. Schoenung**, *Cold spray deposition of nanocrystalline aluminum alloys*, Metall. Mater. Trans. A 36 (2005) 657–666.
- [6] **W. Y. Li, C. J. Li**, *Characterization of cold-sprayed nanostructured Fe-based alloy*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2193-2198.
- [7] **H. T. Wang, C. J. Li, G. J. Yang, C. X. Li**, *Effect of heat treatment on the microstructure and property of cold-sprayed nanostructured FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic composite coating*, Vacuum, 83 (2009) 146-152.
- [8] **H. T. Wang, C. J. Li, G. J. Yang, C. X. Li, Q. Zhang, W. Y. Li**, *Microstructural characterization of cold-sprayed nanostructured FeAl intermetallic compound coating and its ball-milled feedstock powders*, J. Therm. Spray Techno. 16 (5-6) (2007) 669-676.
- [9] **W.-Y. Li, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, H. Liao, C. Coddet**, *Effect of ball milling of feedstock powder on microstructure and properties of TiN particle-reinforced Al alloy-based composites fabricated by cold spraying*, J. Therm. Spray Techno. 17(3) (2008) 316-322.
- [10] **S. Alleg, M. Ibrir, N. E. Fenineche, R. Bensalem, J. J. Suñol**, *Microstructure and magnetic properties of HVOF thermally sprayed Fe<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> coatings*, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 281-286.
- [11] **M. Fukumoto, W. Hu, T. Katoh, M. Yamasaki**, *Synthesis of nanocrystalline iron aluminide intermetallic compound coating by spraying of mechanically alloyed powder*, In: Proc of the international thermal spray conference, 2004.
- [12] **G. Ji, O. Elkedim, T. Grosdidier**, *Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings*, Surf. Coat. Technol. 190 (2005) 406-416.

- [13] **L. Ajdelsztajn, A. Zúñiga, B. Jodoin, E. J. Lavernia**, *Cold-Spray processing of a nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy with Sc*, J. Therm. Spray Techno. 15(2) (2006) 184-190.
- [14] **M. Sridharan, S. A. K. Narayandass, D. Mangalaraj, H. C. Lee**, *Characterization of vacuum evaporated polycrystalline Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te thin films by XRD, Raman scattering and spectroscopic ellipsometry*, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 964-975.
- [15] **C. L. Chu, R. M. Wang, T. Hu, L. H. Yin, Y. P. Pu, P. H. Lin, S. L. Wu, C. Y. Chung, K. W. K. Yeung, Paul K. Chu**, *Surface structure and biomedical properties of chemically polished and electropolished NiTi shape memory alloys*, Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 1430-1434.
- [16] **C. L. Chu, Y. P. Pu, L. H. Yin, C. Y. Chung, K. W. K. Yeung, P. K. Chu**, *Biomimetic deposition process of an apatite coating on NiTi shape memory alloy*, Mater. Lett. 60 (2006) 3002-3006.
- [17] **R. M. Wang, C. L. Chu, T. Hu, Y. S. Dong, C. Guo, X. B. Sheng, P. H. Lin, C. Y. Chung, P. K. Chu**, *Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalytic system*, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 8507-8512.

## Publications

- 1- **G. Zhang, A. K. Schlarb, S. Tria, O. El Kedim**, *Tensile and tribological behaviors of PEEK/nano-SiO<sub>2</sub> composites compounded using a ball milling technique*, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 3073-3080.
- 2- **S. Tria, O. El Kedim, W. Y. Li, H. Liao**, *Ball milled Ni-Ti powder deposited by cold spraying*, J. Alloys Compd. 483 (2009) 334-336.
- 3- **S. Tria, O. El Kedim, R. Hamzaoui, X. Guo, F. Bernard, Ni. Millot, O. Rapaud**, *Deposition and characterization of cold sprayed nanocrystalline NiTi*, (In press, Powder Technology).

## Communications

### Congrès Internationaux

- 1- **S.Tria, S.Alleg et F. Z. Bentayeb**, *Etude par spectrométrie Mössbauer du mécanisme de formation de l'alliage Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> élaboré par mécanosynthèse*, Congrès Algéro-Français TAM-MAT du 23-25 février 2003.
- 2- **S.Tria, S.Alleg, F. Z. Bentayeb, J. M. Grenèche**, *Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de l'alliage Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> élaboré par mécanosynthèse*, Journées Scientifiques et Techniques (JST 2003), Skikda du 06-07 décembre 2003.
- 3- **S.Tria, O. El kedim, W.Y. Li, H. Liao**, *Elaboration of nanocrystalline NiTi coating by cold spraying*, International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM 2007) du 26-30 août à Corfu, GREECE.
- 4- **S. Tria, O. El Kedim, F. Bernard**, *Characterization of nanostructured NiTi alloys prepared by mechanical alloying*, Junior EUROMAT 2008 (14-18 Juillet, Lausanne, Suisse).
- 5- **S. Tria, O. El Kedim, R. Hamzaoui, J. Y. Rauch, F. Bernard**, *Elaboration et caractérisations structurales d'alliages à mémoire de forme Ni-Ti par mécanosynthèse : application microcapteurs et microactionneurs*, 6<sup>èmes</sup> journées Maghreb-Europe, MADICA 2008 (30 Octobre-1 Novembre 2008, ENSET- Rabat, Maroc).
- 6- **H. Laala-Bouali, F. Z. Bentayeb, S. Louidi, X. Guo, S. Tria, J. J. Suñol, L. Escoda**, *Etude des propriétés microstructurales de l'alliage nanostructuré Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>*, The First International Conference on Metallurgy, 3-4 March 2009 , Biskra, Algeria.
- 7- **S. Tria, O. El Kedim, F. Bernard**, *Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi by mechanical alloying*, International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM 2009 (5-9 Juillet, Beijing, China).

### Congrès nationaux

- 1- **S. Alleg, S. Tria, F. Z. Bentayeb, H. Moumeni, C. Djebbari, N. Bensebaa, J. M. Grenèche**, *Propriétés structurales des poudres métalliques nanostructurées*, Journées du Réseau Français de Mécanosynthèse (JRFM 2004) du 16-17 septembre 2004 à Pessac (Bordeaux).
- 2- **S.Tria, S.Alleg, F. Z. Bentayeb**, *Elaboration et caractérisation d'alliages nanocristallins FeCr*, Journée Nationale des Nanotechnologies (J.N.N.04), Guelma le 28 septembre 2004.
- 3- **S. Tria, O. El Kedim, F. Bernard**, *Etude structurale de l'alliage Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> élaboré par mécanosynthèse*, Journées du GDR MICRO NANO SYSTEMES 2009 (18-19 Novembre, Besançon, France).

# **Conclusions et perspectives**

## Conclusions et perspectives

Les travaux de recherches développés dans cette thèse concernent la réalisation de couches minces, à partir de l'alliage à mémoire de forme (AMF) NiTi mécanoélaboré et de structure nanocristalline, en vue de leur intégration dans des microsystèmes. Le but est d'améliorer les propriétés AMF de leurs homologues de structure microcristalline, dits conventionnels. Afin d'atteindre l'objectif fixé, nous avons procédé de la manière suivante :

- synthèse de la poudre NiTi par broyage mécanique;
- fabrication d'une cible par l'intermédiaire de la technique de projection à froid (cold spray) qui possède l'avantage de conserver la structure nanocristalline de la poudre broyée;
- réalisation d'une couche mince NiTi en utilisant la technique de pulvérisation cathodique à magnétron.

Nous allons détailler les différentes étapes évoquées ci-dessus :

La formation de l'intermétallique NiTi a été suivie en fonction du temps de broyage en utilisant différentes techniques de caractérisations telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse EDS, la granulométrie laser, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que les mesures de microdureté. L'étude morphologique a montré qu'au début de broyage, les particules de poudre se présentent sous forme de plaquettes allongées de dimension irrégulière. Ces dernières s'affinent au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. La diffraction des rayons X nous a permis de suivre le mécanisme de formation de l'intermétallique B2-NiTi en deux étapes. Au cours de la première étape supérieure à 12 h de broyage, on observe un faible déplacement du pic du Ni vers les faibles valeurs de  $2\theta$ . Ce déplacement est lié à la diffusion des atomes du Ti dans le réseau du Ni conduisant ainsi à la formation d'une composition non stœchiométrique de la phase B2-NiTi. Au cours de la deuxième étape (48 h de broyage), la phase B2-NiTi est formée. Cette phase est de structure cubique centrée et de paramètre de maille égal à  $(0.3002 \pm 0.0001)$  nm. Quant à l'analyse microstructurale, elle nous a permis de déterminer divers paramètres microstructuraux à savoir, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et la densité de dislocations des éléments purs ainsi que ceux de la phase

B2-NiTi. Ces paramètres révèlent le caractère nanocristallin et désordonné des poudres broyées. La détermination des paramètres microstructuraux des éléments purs montre que le titane est caractérisé par un taux de microdéformations et une densité de dislocations élevés par rapport au nickel. Ceci est intimement lié au comportement mécanique des deux poudres. En ce qui concerne la phase B2-NiTi, la densité de dislocations corrélée au taux de microdéformations devient importante par comparaison avec les éléments purs.

En parallèle, une série de mesures en microscopie électronique en transmission a été effectuée sur les poudres broyées pendant 24 h, 48 h et 72 h. Les analyses ont montré la présence d'une hétérogénéité de structure comme en taille de la poudre broyée pendant 24 h. Avec l'augmentation du temps de broyage, la poudre devient homogène et constituée d'une phase unique nanocristalline B2-NiTi. L'état structural et nanocristallin de nos poudres est confirmé par des mesures de microdureté qui indiquent un durcissement structural. Ce durcissement est lié d'une part, à la diminution de la taille des cristallites et à la multiplication des dislocations et, d'autre part, à la formation de l'intermétallique. Le tracé de Hall-Petch reliant la variation de la microdureté à la taille des cristallites  $\langle L \rangle^{-1/2}$  montre une variation linéaire de pente égale à  $15.18 \text{ GPa}\cdot\text{nm}^{1/2}$ .

Par ailleurs, nous avons fabriqué pour la première fois une cible B2-NiTi, par l'intermédiaire d'une méthode alternative (mécanosynthèse et procédé de projection à froid). L'étude structurale par diffraction des rayons X (DRX) d'une coupe transversale de cette cible n'a révélé aucune transformation de phase. Ce comportement est caractéristique des revêtements obtenus par projection à froid, réalisés à basse température imposée par cette technique d'élaboration. En effet, au cours de la projection à froid, la température du gaz de propulsion dans notre cas est fixée à  $583^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire inférieure à la température de fusion de l'intermétallique NiTi qui est de  $1311^\circ\text{C}$ . Les paramètres microstructuraux à savoir : le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites, le taux de microdéformations et la densité des dislocations sont comparables à ceux de la poudre projetée. Les analyses EDS ont confirmé qu'il s'agit de l'intermétallique B2-NiTi.

Nous avons montré également qu'il est possible de déposer sous forme de couche mince l'intermétallique NiTi nanostructuré. Ce film mince d'épaisseur 447 nm a été déposé par pulvérisation cathodique à magnétron à partir de la cible élaborée par projection à froid. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que le film déposé présente un bon état malgré la présence de quelques impuretés. L'étude réalisée par diffraction des rayons X confirme la conservation de l'intermétallique B2-NiTi.

L'analyse complémentaire du dépôt par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) a montré d'une part, la présence du titane et du nickel avec un rapport proche de 1 et d'autre part, qu'il est difficile de déterminer avec précision la composition chimique du film mince à cause de la contamination. Une étude complémentaire avec décapage ionique est actuellement en cours.

Enfin, la suite de ce travail sera consacrée dans un premier temps à la détermination des propriétés mécaniques de ces films minces nanocristallins et dans un second temps, à la réalisation des microsystèmes utilisant à la fois les techniques de microfabrication de microdispositifs intégrant ces AMF comme matériaux mécaniquement actifs.

# ***Annexes***

***Annexe I : Techniques d'élaboration***

***Annexe II : Méthodes de caractérisation structurale***

## AI. Techniques d'élaboration

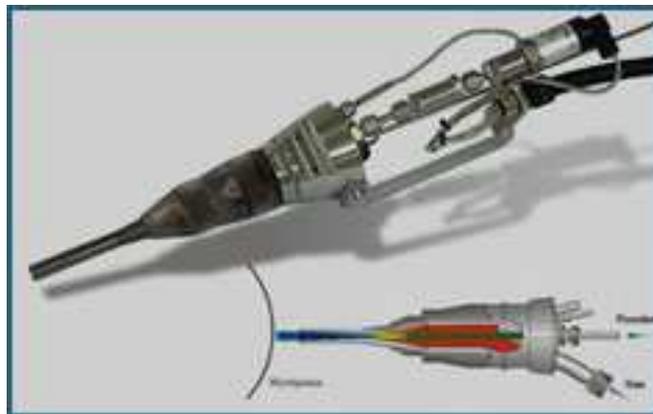
### AI.1 Projection à froid

La projection à froid (Cold Spray) est un procédé de revêtement qui utilise les gaz comprimés pour projeter la poudre métallique à une vitesse extrêmement élevée sur les substrats. L'accélération des particules se fait à une température inférieure au point de fusion des poudres. Le revêtement se forme donc à partir des particules à l'état solide. Par déformation plastique les particules s'adhèrent au substrat.

#### AI.1.1 Equipement du système de la projection à froid

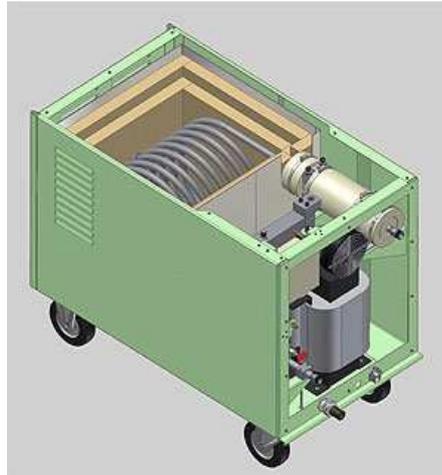
Le dispositif de la projection à froid est composé d'un système principal pour le chauffage des gaz, d'un pistolet, d'un poudrier, une ou plusieurs sources chaudes de gaz à haute pression et d'une console de contrôle pour surveiller et contrôler les paramètres de projection.

Dans cette thèse nous avons utilisé la buse illustrée sur la figure AI.1 dont les dimensions sont décrites dans le chapitre 2.



*Figure AI.1* : Buse utilisée pour le système de la projection à froid.

Le chauffage du gaz principal qui consiste en une spirale chauffante (CGT) est capable de chauffer le gaz à 800°C au maximum. Un isolant approprié peut être utilisé pour limiter les pertes de chaleur. Un fort courant DC chauffe efficacement le flux principal. La figure AI.2 montre un assemblage typique du chauffe-eau du gaz principal.



*Figure AI.2* : Chauffage du gaz principal (CGT, Germany).

Le poudrier à haute pression (35-40 bars) sert à distribuer uniformément la poudre et à contrôler le débit (Fig. AI.3).



*Figure .I.3* : Poudrier utilisé dans le système de la projection à froid.

## AI.2 La pulvérisation cathodique

Il existe deux grandes familles de dépôt, les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les techniques CVD impliquent la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Dans les techniques

de PVD, le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Le ou les éléments métalliques entrant dans la composition du revêtement sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation.

### AI.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur le bombardement du matériau à déposer (appelé cible) par des particules énergétiques (ions). Son principe de fonctionnement est montré sur la figure AI.4.

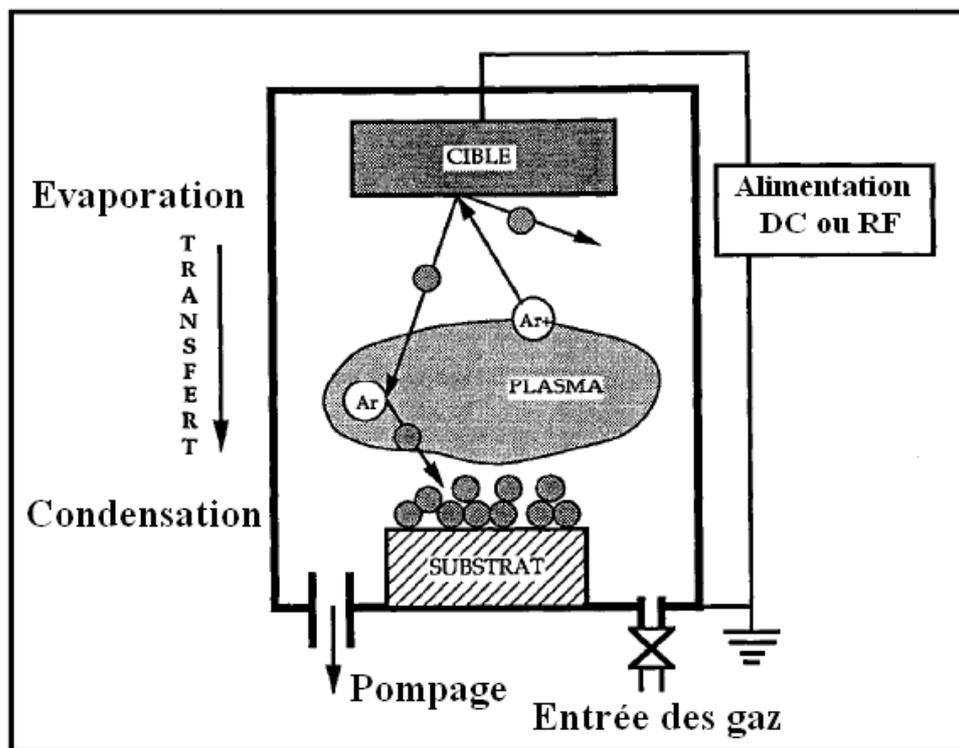


Figure AI.4 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

Un gaz neutre ou réactif à basse pression est introduit dans l'enceinte de dépôt et en appliquant une tension, une décharge électrique est amorcée dans l'enceinte. Les ions positifs ainsi formés sont alors attirés par la cathode sur laquelle la cible est fixée et viennent à pulvériser le matériau. Les atomes arrachés vont ensuite se déposer sur un substrat placé en regard de la cible. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression et la nature du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation, qui vont agir notamment sur la vitesse du dépôt et la température du substrat.

L'inconvénient de ce procédé de pulvérisation est que la vitesse de dépôt est faible de l'ordre de un micron par heure. Afin d'améliorer le rendement de pulvérisation on intègre généralement un effet magnétron.

### AI.2.2 L'effet magnétron

Pour améliorer le rendement de pulvérisation on utilise le procédé magnétron, ce procédé intègre un dispositif magnétron dans la cathode. Une cathode magnétron est constituée d'un ensemble de deux aimants permanents (Fig. AI.5), en général concentriques, de polarités inversées et qui sont positionnés sous la cible à pulvériser. Ceci permet de créer un champ magnétique intense dont les lignes de champ magnétique sont parallèles à la surface de la cible. Comme les électrons secondaires issus des collisions ions/atomes de la cible sont soumis à un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique, ils s'enroulent autour des lignes de champ magnétique puisqu'ils sont soumis à la force de Lorentz. Ceci a pour effet d'augmenter considérablement la probabilité d'ioniser un atome ou une molécule de gaz au voisinage de la cathode, ce qui se traduit par une nette amélioration du nombre d'atomes de la cible pulvérisés pour une même tension cible.

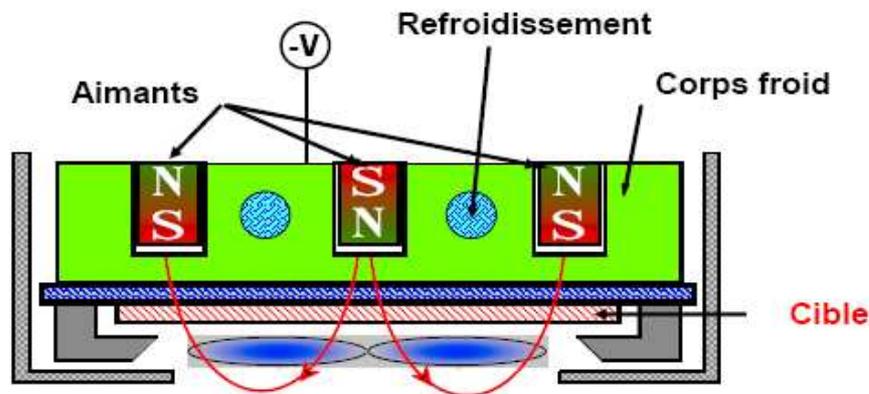


Figure AI.5 : Structure de la cathode magnétron

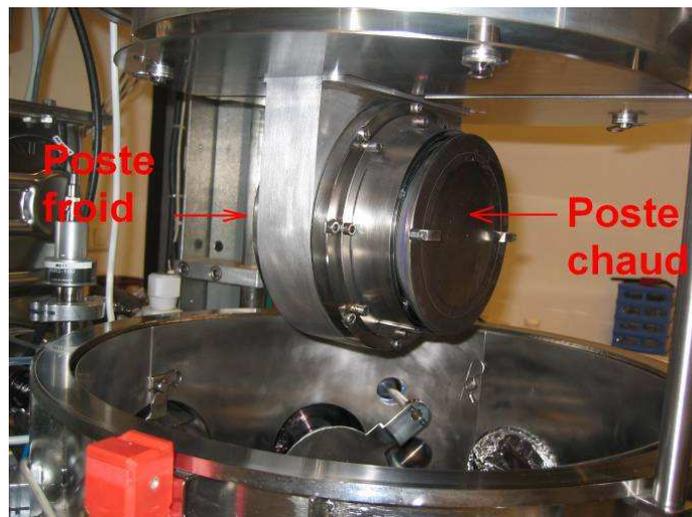
### AI.2.3 Dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique à magnétron

Le matériel utilisé pour effectuer les dépôts est une enceinte AC 450 de la société Alliance Concept (Fig.AI.6).



*Figure AI.6* : Machine de pulvérisation cathodique à magnétron.

La machine est équipée d'une pompe primaire à palettes et d'une seconde turbo moléculaire pour faire le vide d'une enceinte dont le volume est d'environ 40L. Au dessus de l'enceinte un mécanisme en rotation manuelle qui permet au poste chaud ou froid de se positionner suivant cinq configurations possibles (Fig. AI.7).



*Figure AI.7* : Les postes froid et chaud.

L'accès aux postes se fait par une porte de chargement ou en levant la platine supérieure de l'enceinte grâce à un vérin électrique placé en position verticale. Une des trois cathodes qui équipent la machine permet de travailler en Radio Fréquence (RF). L'utilisation de générateur RF permet de déposer des matériaux non conducteurs. L'enceinte dispose en plus des trois cathodes et d'un canon à ions. Des bouteilles de gaz alimentent la machine en argon et en azote. La machine est alimentée et pilotée par une armoire électrique équipée d'un automate programmable SIMATIC C7-621 de SIEMENS, des transformateurs, des relais et autres modules de contrôle. Certains éléments tels que les cathodes et le poste froid sont refroidis par eau provenant d'un refroidisseur externe.

Dans cette annexe sont présentées les différentes méthodes de calcul de la taille des cristallites et du taux de microdéformations.

### **All.1. Caractérisation microstructurale**

Deux méthodes permettent de caractériser l'état microstructural des matériaux :

#### **a) Méthode directe**

Cette méthode permet de visualiser la taille des grains ainsi que le taux de porosité des matériaux par une observation au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission.

#### **b) Méthode indirecte**

Cette méthode s'effectue à partir de la micro-analyse ou par diffraction des rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est basée sur la description de l'intensité et de la forme des raies. Elle nécessite la connaissance de la position angulaire  $2\theta$  du pic, la largeur intégrale  $\beta$  du pic, la largeur à mi-hauteur  $B$  du pic, l'intensité du pic et le facteur de forme  $\phi$ .

### **All.2. Elargissement des pics de diffraction**

Un matériau parfaitement cristallin présente des pics de diffraction symétriques et extrêmement fins. En pratique et pour un matériau usuel, ces pics sont élargis sous l'action de trois effets :

#### **a) Effet instrumental**

Il dépend de la géométrie du faisceau incident, de la forme des fentes de réception et de la fonction spectrale de la source des rayons X. Pour toute analyse fine de l'élargissement de raies, il est donc nécessaire de corriger cet effet.

#### **b) Effet de taille**

Cet effet provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution Dirac.

#### **c) Effet de microdéformations**

C'est une variation des distances interréticulaires induites par la présence de défauts. Plusieurs types de défauts peuvent être responsables de la distribution en intensité : les

dislocations, les fautes d'empilements, les plans de macles ou les défauts ponctuels (lacunes...).

La fonction globale  $h$  du profil d'une raie de diffraction peut donc se décrire comme la déconvolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon ( $f$ ) et à l'instrument ( $g$ ).

$$H_{\text{expérimentale}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{microdéformations}} * g_{\text{instrument}} \quad (2.1)$$

Pour déterminer la taille des cristallites et les microdéformations d'un matériau à partir des diagrammes de diffractions, il est donc nécessaire de déconvoluer l'équation (2.1). La méthode de Warren-Averbach [1] permet d'effectuer un calcul rigoureux en utilisant une propriété des transformées de Fourier. Malgré son fort potentiel, les calculs inhérents à cette méthode rendent cette technique lourde et fastidieuse. D'autres méthodes (Williamson-Hall [2], Halder-Wagner [3]) permettent, à partir de considérations simplificatrices, de travailler directement avec les largeurs intégrales propres à l'échantillon. La figure 1 propose un organigramme des différentes étapes afin de déterminer une microstructure par méthode simplifiée.

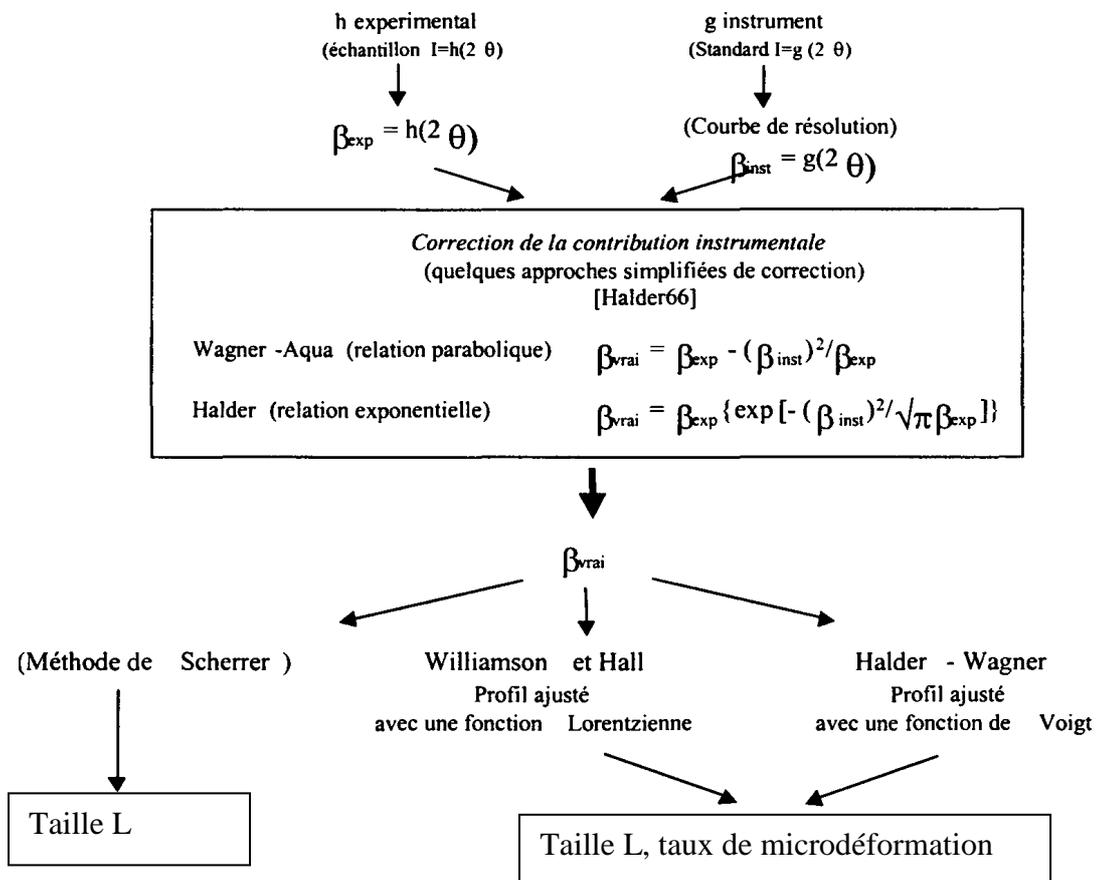


Figure 1 : Présentation de l'organigramme possible pour déterminer la microstructure d'un échantillon à partir d'une étude de profil des raies de diffraction.

### a) La méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs.

$$\beta_{vraie} = \beta_{taille} + \beta_{microdéformation} \quad (2.2)$$

En différenciant la loi de Bragg, on obtient la relation suivante :

$$\beta_{taille} = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.3)$$

où  $L$  est la dimension apparente des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille des plans (hkl).

En dérivant la loi de Bragg :

$$\beta_{microdéformation} \approx \sigma \tan \theta \quad (2.4)$$

où  $\sigma$  représente le taux moyen apparent de microdéformations de réseau dans la direction, perpendiculaire à la famille des plan (hkl).

La largeur intégrale vraie s'écrit :

$$\beta_{vraie} = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + \sigma \tan \theta \quad (2.5)$$

La relation de Williamson-Hall dans le réseau direct est :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \sigma \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.6)$$

Dans le réseau réciproque :

$$\beta_{vraie}^* = \frac{1}{L} + \sigma d^* \quad (2.7)$$

Le digramme de Williamson-Hall s'établit en traçant  $B_{vrai}^* = f(d^*)$ . Si les points du diagramme s'alignent, l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction (taille des cristallites) et la pente permet d'évaluer le taux de microdéformations du réseau.

### b) La méthode de Scherrer

L'hypothèse de cette méthode est que l'échantillon est formé de cristaux de formes isotropes ayant la même taille des cristallites suivant toutes les directions cristallographiques. De plus, l'échantillon est supposé être libre des microdéformations et donc des défauts. Cela signifie que la largeur expérimentale est due uniquement à un effet de taille et un effet instrumental. La formule de Scherrer est donnée par :

$$L = \frac{k\lambda}{(\beta - \beta_{\text{instrumentale}}) \cos \theta} \quad (2.8)$$

où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic considéré (dans notre cas le pic (110)),  $L_{\text{instrument}}$  est la contribution instrumentale à la largeur du pic.

### c) Méthode de Halder-Wagner

L'hypothèse de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. De la même façon que la méthode de Williamson Hall, cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdéformations.

$$\beta^{*2}/d^{*2} = 1/L(\beta^*/d^{*2}) + (\varepsilon/2) \quad (2.9)$$

$$\text{Avec } \beta^* = \beta \cos \theta / \lambda \text{ et } d^* = 2 \sin \theta / \lambda$$

$\beta^*$  : largeur en coordonnée réduite,

$L$  : taille apparente des cristallites en nm,

$\varepsilon$  : coefficient relatif au taux de distorsion,

$d^*$  : distance interréticulaire en coordonnée réduite

## Références

- [1] B. E. Warren, B. L. Averbach, J. Appl. Phys. 21 (1950) 595.
- [2] G.K. K. Williamson et Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22-31.

## **Résumé**

Les travaux de recherches développés dans cette thèse concernent la réalisation de couches minces, à partir de l'alliage à mémoire de forme (AMF) NiTi mécanoélaboré et de structure nanocristalline, en vue de leur intégration dans des microsystèmes. Le but est d'améliorer les propriétés AMF de leurs homologues de structure microcristalline, dits conventionnels.

Les techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, MET, MEB) nous ont permis d'une part, de suivre le mécanisme de formation de l'intermétallique B2-NiTi en fonction du temps de broyage et d'autre part, de déterminer les paramètres microstructuraux à savoir, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et la densité de dislocations des éléments purs ainsi que ceux de la phase B2-NiTi. Ces paramètres révèlent le caractère nanocristallin et désordonné des poudres broyées.

Par ailleurs, nous avons fabriqué pour la première fois une cible B2-NiTi de structure nanocristalline, par l'intermédiaire d'une méthode alternative (mécanosynthèse et procédé de projection à froid).

Nous avons montré également qu'il est possible de déposer sous forme de couche mince l'intermétallique NiTi nanostructuré. Ce film mince d'épaisseur 447 nm a été déposé par pulvérisation cathodique à magnétron à partir de la cible élaborée par projection à froid (cold spray).

**Mots clés :** AMF; intermétallique NiTi; mécanosynthèse; projection à froid; pulvérisation cathodique magnétron; DRX; MET.

## **Abstract**

The research work developed in this thesis is related to preparing a thin film of NiTi shape memory alloy used to integrate into microsystems. The goal is to improve the properties of their counterparts of microcrystalline structure (conventional target).

Physical and chemical techniques of characterization (XRD, TEM and SEM) have allowed on the one hand, to follow the mechanism of intermetallic NiTi formation as a function of milling time and on the other hand, to determine the microstructural parameters : crystallite size, the microstrain and dislocation density of the pure elements and the B2-NiTi phase. These parameters reveal the character of the disordered nanocrystalline of the milled powders. Furthermore, we fabricated a target of B2-NiTi nanocrystalline structure by an alternative method (mechanical alloying and cold spray).

We also showed that it is possible to deposit the nanocrystalline NiTi intermetallic thin film. This film with a thickness of about 447 nm was deposited by magnetron sputtering technique from the NiTi target.

**Key words:** Shape memory alloys; Intermetallic NiTi; Mechanical alloying; Cold spraying; Magnetron sputtering; X-ray diffraction; TEM.