

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



MEMOIRE

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

MASTER

FILIÈRE : GÉNIE MÉCANIQUE

SPÉCIALITÉ : FABRICATION MÉCANIQUE ET PRODUCTIQUE

PRÉSENTÉE PAR :

BALIT Hadjila

Thème

Elaboration et caractérisation de poudres métalliques constituées de nanoparticules à base de TiNi.

Soutenu le 03/10/2021 devant le jury composé de :

Pr	KHELFAUI. Youcef	Encadrant
M.A.A	AMARI. Djamel	Président
M.A.A	AKILAL. Naima	Examinatrice
Mr.	DJERMOUNE. Atmane	Co-encadrant

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2020-2021

Dédicace

À mes parents, et mes grands-parents.

*Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon
éducation.*

Remerciement

Remerciements

Cher lecteur ou chère lectrice

Tout d'abord, il y a les membres du jury qui ont eu la patience de lire ce manuscrit et qui m'ont fait vivre la plus belle et inoubliable soutenance (croyez-moi ce n'était pas gagné d'avance !). J'adresse donc toute ma gratitude et mes remerciements :

– **Professeur KHELFAOUI** merci de me suivre depuis mes premiers pas dans ce domaine jusqu'à aujourd'hui.

– **Professeur MASRI** De m'avoir aidé durant la réalisation de ce travail.

- Toute l'équipe du **HALL DE TECHNOLOGIE**, également **Mr YOUSFI** chef d'atelier.

Docteur METHIA, Docteur BRAHAMI de m'avoir apporté du soutien durant mon parcours universitaire.

- Je souhaiterai également dire merci à tous **MES AMIS** qui m'ont soutenu, réconforté et encouragé à tout moment.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : L'état de l'art

I.1. Introduction.....	3
I.2 Le nickel.....	3
I.2.1 Généralités sur les alliages de nickel.....	3
I.2.3 Microstructure des alliages de nickel	4
I.2.4 Elaboration des alliages de nickel	4
I.3 Le titane	5
I.3.1 Historique	5
I.3.2 Contexte industriel et applications	5
I.3.3 Le titane et ces alliages.....	6
I.3.4 Cristallographie du titane pur	7
I.3.5 Les éléments d'addition d'alliages du titane	8
I.3.6 Propriétés des alliages Ti.....	10
I.3.7 Microstructures des alliages de Ti.....	11
I.4 Les alliages nickel-titane.....	11
I.4.1 L'influence des éléments d'addition	12
I.4.2 Diagramme de phase titan-nickel	13
I.4.3 Les phases d'alliage titan-nickel	14
I.4.4 Propriétés physiques d'alliages Ti-Ni	14
I.5 Les éléments aditif de l'alliage étudiés	15
I.5.1 Le cuivre.....	15
I.5.2 Le zirconium	15
I.6 Conclusion	16

Chapitre II : La métallurgie des poudres

II.1 Introduction.....	18
II.2 Généralité sur la métallurgie de poudres.....	18
II.2.1 Historique.....	18
II.2.2 Définition.....	18
II.3 Élaboration et caractérisation des poudres.....	20
II.3.1 Procédé d'élaboration.....	20
II.3.1.1 Atomisation.....	20
II.3.1.2 Le broyage.....	20
II.4 Morphologie de particules.....	21
II.4.1 Distribution de taille de particules.....	22
II.4.2 Densité.....	22
II.4.3 Surface spécifique.....	22
II.4.4 Coulabilité.....	22
II.4.5 Mélange de poudres.....	22
II.4.6 Mise en forme.....	23
II.5 Généralité sur le frittage.....	23
II.5.1 Théorie du frittage.....	23
II.6 Frittage en phase solide.....	24
II.7 Frittage en phase liquide.....	25
II.8 Les stades du frittage.....	26
II.9 Compression isostatique à froid (CIF) et à chaud (CIC).....	27
II.10 Les avantages du frittage.....	27
II.10.1 Les avantages économiques.....	27
II.10.2 Les avantages techniques.....	28
II.11 Les alliages amorphes.....	28

II.12 Caractéristiques des verres métalliques.....	30
II.13 Utilisation des verres métalliques.....	31
II.13.1 Obtention des verres métalliques	31
II.14 Conclusion.....	32

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

III.1 Introduction.....	33
III.2 Élaborations et caractérisations d'alliage Ti-Ni-Cu-Zr.....	33
III.2.1 La trempe super rapide dans l'azote liquide	33
III.2.2 traitement thermique de relaxation	34
III.3 Composition chimique de Ti-Ni-Cu-Zr.....	34
III.4 Examen métallographique.....	35
III.4.1 Etapes de préparation pour une analyse micrographique	35
III.4.2 Polissage des échantillons	35
III.4.2.1 Le pré-polissage	35
III.4.2.2 Polissage de finition.....	36
III.4.2.3 Attaque chimique	36
III.5 La diffraction des rayons X.....	37
III.5.1 Principe général de DRX et loi de Bragg	37
III.5.2 calcul de la taille des cristallites et des micro-contraintes.....	39
III.6 Essais de micro-dureté Vickers.....	42
III.7 Conclusion.....	43

Chapitre IV : Résultat et discussions

IV.1 Introduction	44
IV.2 A l'état brut	44
IV.2.1 Observation métallographique	44
IV.2.2 Diffraction des rayons X	45
IV.2.3 Taille des cristallites microdéformations	46
IV.2.4 La microdureté	47
IV.3 Traitement thermique	48
IV.3.1 Traitement thermique à 650°C	48
IV.3.1.1 Métallographique	49
IV.3.1.2 Diffraction des rayons X.....	50
IV.3.1.3 Taille des cristallites microdéformations	50
IV.3.1.4 La micro-dureté.....	51
IV.3.2 Traitement thermique à 800°C	52
IV.3.2.1 La métallographique	53
IV.3.2.2 Diffraction des rayons X.....	54
IV.3.2.3 Taille des cristallites microdéformations	54
IV.3.2.4 La micro-dureté.....	55
IV.4 Discussions des résultats généraux	56
IV.5 Conclusions	59
Conclusion générale.....	60
Bibliographes.	

Liste des figurese

Liste des figures

Chapitre I : L'état de l'art

Figure I.1 Eponge de titane [25].....	5
Figure I.2 Avion espion de l'U.S. Air Force [25].....	6
Figure I.3 Représentation schématique a) de la phase β du titane pur et b) de la maille conventionnelle de la phase α [26].....	8
Figure I.4 Transformation allotropique entre la maille cubique centrée β et la maille hexagonale compacte. α . Les empilements A et B sont représentés sur la maille cubique, respectivement en rouge et en bleu.....	9
Figure I.5 Diagramme de changement de phase entre le titane et à gauche, les éléments neutres, à droite les éléments alpha gènes [2].....	9
Figure I.6 Diagramme de changement de phase entre le titane et, à gauche les éléments béta gènes isomorphes, à droite les éléments béta gènes eutectoïde [2].....	9
Figure I.7 Diagramme pseudo binaire $\alpha+\beta$ [32].....	10
Figure I.8 Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [21].....	11
Figure I.9 Micrographies MEB de microstructures de titane [21].....	12
Figure I.10 Diagramme de phase du système binaire Ti-Ni [Hamza, Jabir. 2019].....	14

Chapitre II : la métallurgie des poudres

Figure II.1 Le broyage mécanique [29].....	21
Figure II.2 : Morphologie de particules [13].....	21
Figure II.3 Distribution des phases dans un mélange de poudres (importance de cas ordonné) [29].....	23
Figure II.4 : Évolution de la croissance des ponts durant le frittage [29].....	24

Figure II.5 : Représentation graphique des différents stades du frittage en phase solide en partant d'une poudre compactée avec des particules sphériques de même taille [26].....	25
Figure II.6 Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, d'issolution-précipitation et frittage de squelette solide [26].....	26
Figure II.7 Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux grains [19].....	26
Figure II.8 Évolution de la forme du port durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [13].....	27
Figures II.9 (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer [41].....	29
Figures II.10 (a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T _g) [41].....	30
Figure II.11 Image MEB d'un engrenage en alliage amorphe obtenue par coulée en moule. Image copiée du site de la société liquidmetal (www.liquidmetal.com).....	30
Figure II.12 Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température lors du refroidissement dans le cas simplifié d'un métal pur [42]	31

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Figure III .1 : L'azote liquide à -65°C.....	34
Figure III.2 : Polisseuse de marque METASERV 2000.....	36
Figure III.3 : Diffraction de rayons X par le plans (A-A et B-B) [17].....	37
Figure III.4 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [6].....	38
Figure III.5 : Un diffractomètre de type PanalyticalX'pert Pro.....	39
Figure III.6 : Largeur à mi-hauteur β (FWHM) [4].....	42
Figure III.7 : [A] Machine micro-duromètre Vickers de marque Zwick / ZHV 10.....	43

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Figure IV.1 Structures métallographiques à l'état brut avant attaque chimique.....	44
Figure IV.2 Structures métallographiques à l'état brut après attaque chimique.	45
Figure IV.3 Spectre DRX pour l'échantillon à l'état brut.....	46
Figure IV.4 Courbe de Williamson-Hall (W-H) pour l'échantillon à l'état brut.	47
Figure IV.5 Profile de micro-dureté Vickers d'échantillon à l'état brut.	47
Figure IV.6 Les empreinte de micro-dureté Vickers à l'état brut.	48
Figure IV.7 Courbe de traitement thermique à 650°C.	49
Figure IV.8 Structures métallographiques obtenu après attaque chimique pour l'échantillon traité à 650°C.....	49
Figure IV.9 Spectre de diffraction après traitement thermique à 650°C.....	50
Figure IV.10 Courbe de Williamson-Hall (W-H) après traitement à 650°C.	51
Figure IV.12 Empreinte de micro-dureté Vickers avant attaque chimique.....	52
Figure IV.13 Empreinte de micro-dureté Vickers après attaque chimique.....	52
Figure IV.14 Courbe de traitement thermique à 800°C.	53
Figure IV.15 Observation métallographiques d'échantillon traité à 800°C obtenu après attaque chimiqu.....	53
Figure IV.16 Spectre de diffraction après traitement thermique à 800°C.....	54
Figure IV.17 Courbe de Williamson-Hall (W-H) après traitement à 800°C.	55
Figure IV.18 Profile de micro-dureté Vickers après traitement à 800°C.....	55
Figure IV.19 Empreinte de micro-dureté Vickers après traitement après traitement à 800°C.	56
Figure IV.20 Superposition de Spectre DRX pour les trios échantillons ($Ti_{37,22}Ni_{45,6}Zr_{10,13}Cu_{7,05}$).	56
Figure IV.21 Structures métallographiques pour les trios échantillons ($Ti_{37,22}Ni_{45,6}Zr_{10,13}Cu_{7,05}$). a) Echantillon à l'état brute, b) Echantillon après traitement à 650°C. c) Echantillon après traitement à 800°C.....	58

Figure IV.22 Superposition des profils de micro-dureté Vickers pour les trios échantillons
(Ti_{37,22}Ni_{45,6}Zr_{10,13}Cu_{7,05}). 59

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 principales nuances de superalliages base nickel	4
Tableau I.2 Comparatif des prix de différents métaux [25].....	6
Tableau I.3 Consommation des marchés applicatifs [25].....	6
Tableau I.4 propriétés mécanique et usage types de plusieurs alliages de titan courants ainsi que les domaines d'utilisation [37].	7
Tableau I.5 les principaux éléments d'alliages rencontrés [26].....	10
Tableau I.6 présente un comparatif des propriétés physiques de différents métaux, dont le titane et le nickel [26].....	13
Tableau I.7 les phases Nitinoléquiatomique [18].	15
Tableau II.1 Développement de métallurgie de poudres [29].....	19
Tableau III.1 : Le matériau a été étudié sous forme de poudre de titane dopé au nickel et d'outre aditif.....	34
Tableau IV.1 les Résultats des micro-contraintes.....	58

Nomenclatures et symboles

Nomenclature

Symbole	Désignation
Ti	Titane
g	Gramme
cm ²	Centimètre carrés
GPa	Giga pascal
MSa	Méga pascal
T	Température
V	Volte
MEB	Microscope électronique à balayage
Ni	Nickel
Cu	Cuivre
Zr	Zirconium
MDP	La métallurgie des poudres
3000 B.C	Le XXX ^e siècle av. J.-C.
ΔE	L'énergie
CIF	Compression isostatique à froid
CIC	Compression isostatique à chaud
LN ₂	L'azote liquide
h	Heure
DRX	Diffraction des Rayons X
trs	Tour
Å	L'ångström
ASTM	American Society for Testing and Materials
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)
Kgf	Le kilogramme-force
HV	Dureté Vickers
µm	Le micromètre
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ME	Macroscopie électronique
W-H	Williamson-Hall

Introduction générale

Introduction générale

Il suffit d'observer les derniers programmes aéronautiques (A350, Boeing Dreamliner) pour constater l'importance des matériaux métallique dans la construction avionique. Néanmoins les avions de demain ne seront pas tous en matériaux composites. Les industriels continuent donc d'améliorer les performances des alliages de titane et de nickel dans le but d'alléger et d'augmenter la résistance des pièces. Particulièrement s'il s'agit de fabriquer des avions à grande cadence [1]. Les grands clients du travail des métaux sont l'industrie automobile, navale et aéronautique.

Outre le domaine de l'aviation, d'autres domaines d'application des alliages de Titane-Nickel, à savoir, la lutte anti-corrosion dans des applications très sensibles, et même dans le domaine de stockage d'hydrogène (hydrures), ce qui ouvre la voie vers l'énergie de demain.

Parmi les procédés connus de fabrications des pièces aux exigences spécifiques, la métallurgie des poudres s'impose comme technique de fabrication incontournable. Elle a apporté des solutions techniques concurrentielles ou innovantes pour divers secteurs industriels.

Notre étude s'intéresse à l'élaboration et à la caractérisation des mélanges de poudres métalliques à base de Ti-Ni.

Dans cette perspective, nous avons focalisé notre travail sur l'élaboration, et la caractérisation des poudres métalliques, précisément sur l'alliage « $Ti_{37,22}Ni_{45,6}Zr_{10,13}Cu_{7,05}$ », dans le but de déterminé les propriétés mécaniques, et microstructurale. En effet, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations expérimentales, à savoir : diffraction des rayons X, microscopie optique, et la micro-dureté.

Dans le cadre de ce travail, nous avons essayé d'obtenir un alliage amorphe à base de Ti-Ni. Comme nous avons étudié l'effet des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques et microstructurales de cet alliage.

Le premier chapitre s'attache, au travers d'une étude bibliographique, à poser les bases scientifiques de notre étude. Cette étude bibliographique englobe une présentation des alliages titane et le nickel et leurs domaines d'application.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présentées les différentes étapes du processus d'élaboration d'alliages à base de Ti-Ni par la technique de métallurgie de poudres. Particulièrement appliquée aux alliages amorphes.

Le troisième chapitre est dédié aux techniques de caractérisation mécanique et microstructurale de l'alliage élaboré.

Dans le quatrième chapitre, nous avons rapporté les résultats obtenus. Ainsi les observations et les discussions qui en découlent.

En dernier, une conclusion générale qui résume les résultats obtenus dans cette recherche ainsi que les perspectives envisageables.

Chapitre I

L'état de l'art

I.1. Introduction

Les alliages de nickel sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels notamment dans le domaine de l'aéronautique et dans le domaine du nucléaire. L'intérêt de ces alliages pour ces applications industrielles est d'une part leur tenue à chaud et d'autre part leur résistance à la corrosion. Dans l'industrie nucléaire [2].

Le titane un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, ses propriétés industriellement intéressantes sont sa résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité, mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) [3].

I.2 Le nickel

Le nickel est l'élément chimique de numéro atomique 28, de symbole Ni. Le corps simple nickel est un métal blanc grisâtre, relativement dur (point de fusion 1453 °C), ayant des propriétés ferromagnétiques, malléable, ductile, tenace et résistant à la corrosion et à l'oxydation. Ce dernier est employé principalement pour l'obtention de nombreux alliages et, notamment, d'aciers alliés, comme métal de recouvrement pour d'autres métaux (par dépôt électrolytique généralement), et comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Il se présente généralement sous forme de lingots, de gueuses, de plaquettes, de cubes, de rondelles, de briquettes, de billes, de grenailles, de cathodes ou d'autres formes [14].

I.2.1 Généralités sur les alliages de nickel

Deux types d'alliages de nickel peuvent être distingués, les alliages réfractaires utilisés notamment pour leur résistance à la corrosion, et les alliages super réfractaires : superalliages à durcissement structural utilisés pour leur résistance à chaud.

Les alliages réfractaires contiennent une teneur importante en nickel provoquant un accroissement important des propriétés mécaniques à chaud. Les alliages super réfractaires

(superalliages) sont des alliages à durcissement structural et contiennent beaucoup d'éléments chimiques avec une teneur en chrome du même ordre que pour les alliages réfractaires. Des éléments tels que le molybdène, le tungstène, le niobium, le tantale et le titane sont ajoutés pour augmenter leur résistance à chaud. Le tableau I.1 donne les principales nuances d'alliages réfractaires à base de nickel [4].

Tableau I.1 principales nuances de superalliages base nickel

Nuance	Ni (%pds)	Cr (%pds)	Mo (%pds)	Ti (%pds)	Nb (%pds)	Co (%pds)	Fe (%pds)
NY540	34/40	18/21	3/3.5	2.5/ 3.5	< 0.25	6/11	Bal.
Waspaloy	Bal.	18/21	3.5/5	2.75/ 3.25	1.2/ 1.6	12/15	
In718	50/55	17/21	2.8/ 3.3	0.65/ 1.15	4.75/ 5.5		Bal.

La résistance à la corrosion des alliages de nickel est due à leur passivation. Cette passivation est causée par la formation d'une couche protectrice d'oxydes ou d'hydroxydes à leur surface. L'efficacité de protection est accrue suivant le milieu corrosif par des additions de molybdène et de cuivre et par l'augmentation de la teneur en nickel. Dans l'industrie nucléaire, le choix du matériau à utiliser est défini par les critères suivants [4] :

- Faisabilité avec un procédé de fabrication donné
- Résistance à la corrosion
- Résistance mécanique

I.2.3 Microstructure des alliages de nickel

Les alliages de nickel comportent une matrice austénitique de structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle des carbures ou des phases intermétalliques peuvent être présents [2].

I.2.4 Elaboration des alliages de nickel

Les alliages Ni-Fe-Cr ou Ni-Cr sont élaborés par les mêmes techniques que les aciers inoxydables. Ils sont d'abord élaborés au four à arc ou four à induction avec une désoxydation

par le carbone sous vide ou sous argon. Une refusions sous laitier électro-conducteur est ensuite réalisée pour minimiser les ségrégations chimiques et la teneur en soufre [4].

I.3 Le titane

I.3.1 Historique

Le titane représente 0,6 % de la croûte terrestre sous forme de minerais (ilménite FeTiO_3 et rutil TiO_2), et se classe 4ème des métaux les plus abondants après le fer, l'aluminium et le magnésium. C'est en 1791, que William Gregor, un révérend britannique, minéralogiste et chimiste découvrit le titane [5], 4 ans plus tard Martin Heinrich Klaproth, identifia le même métal et le nomma oxyde de titane, connu aussi sous le nom de rutil. C'est la mythologie grecque qui lui fournit ce nom. Les titans étaient les enfants d'Ouranos et de Gaïa. Leur père les haïssait car ils voulaient s'emparer de son trône. Il les a détenus en captivité dans la croûte terrestre, d'où le nom de titane. Après la deuxième guerre mondiale, les alliages de titane ont été considérés comme des matériaux de base pour la construction des moteurs d'avion [1].

I.3.2 Contexte industriel et applications

En Europe, la production débutée qu'en 1951 au Royaume-Uni. L'éponge de titane a été produite pendant plusieurs années et en 1963 la production a cessé (Figure I.1) [1].



Figure I.1 Eponge de titane [1].

Le premier alliage de titane β , a été développé aux États-Unis dans le milieu des années 1950. Au début des années 1960, sa haute résistance mécanique et sa dureté ont été utilisées pour fabriquer la peau d'un avion espion légendaire, le SR-71 (Figure I.2) [5].



Figure I.2 Avion espion de l'U.S. Air Force [1].

Dans les tableaux I.2 et I.3 se trouve la répartition de la consommation et le prix mondiale de titane selon les grands marchés applicatifs.

Tableau I.2 Comparatif des prix de différents métaux [1].

Métal	Prix \$/tonne
Acier	400
Acier Inox	2000
Aluminium	1500
Titane	18000-25000

Tableau I.3 Consommation des marchés applicatifs [1].

Marché applicatif	Consommation (tonnes)
Energie/Chimie	20000-25000
Aéronautique civile	14000-19000
Aéronautique militaire	3000-4000
Sport & Loisirs	3000
Médical	800
Bâtiment	500
Autres (dont lunetterie)	1000
Total	42300-53300

I.3.3 Le titane et ces alliages

Le titane et ces alliages sont des matériaux à usage industriel relativement nouveaux qui offrent une combinaison de propriété extraordinaire. Le métal pur a une masse volumique

relativement faible ($4,5 \text{ g/cm}^2$), un point de fusion élevé (1668 C°) et un module d'élasticité de 107 GPa . Les alliages de titane sont extrêmement résistants : à la température ambiante, ils possèdent une résistance à la traction de 1400 MPa et ont une résistance spécifique remarquable. Ils sont ductiles et faciles à forger [6].

Tableau I.4 propriétés mécanique et usage types de plusieurs alliages de titan courants ainsi que les domaines d'utilisation [6].

Types d'alliage	Nom courant	Composition (%m)	Etat	Propriétés mécaniques moyennes		
				Résistance à la traction (MPa)	Limite conventionnelle d'élasticité (MPa)	Allongement à la rupture (A % sur 50 mm)
Pureté commerciale	Non allié (R50500)	99.1 Ti	recuit	484	414	25
α	Ti-5Al-2,5Sn (R54520)	5Al, 2.5Sn, Ti	recuit	826	784	16
Proche de α	Ti-8Al-1Mo-1V (R54810)	8Al, 8Mo, 1V, Ti	Recuit (duplex)	950	890	15
α - β	Ti-6Al-4V (R56400)	6 Al, 4V, Ti	recuit	947	877	14
α - β	Ti-6Al-6V-2Sn (R56620)	6Al, 2Sn, 6V, 0.75Cu, Ti	recuit	1050	985	14
β	Ti-10V-2Fe-3Al	10V, 2Fe, 3Al, Ti	Solution + vieillissement	1223	1120	10

I.3.4 Cristallographie du titane pur

A température ambiante, le titane pur possède une structure hexagonale compacte, que l'on nomme la phase α . Les paramètres de la maille hexagonale sont $a = 0,295 \text{ nm}$ et $c = 0,468 \text{ nm}$, soit un rapport c/a de 1,586, légèrement inférieur au rapport idéal, qui est de 1,633. Les plans présents dans le cristal sont exprimés en fonction des vecteurs directeurs a_1 , a_2 , a_3 et c . Au-delà de la température de $882 \text{ }^\circ\text{C}$ et jusqu'à la température de fusion (environ $1670 \text{ }^\circ\text{C}$), la structure du titane pur est cubique centrée (Figure I.3), dénommée phase β . Le paramètre a est égal à $0,332 \text{ nm}$ pour une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

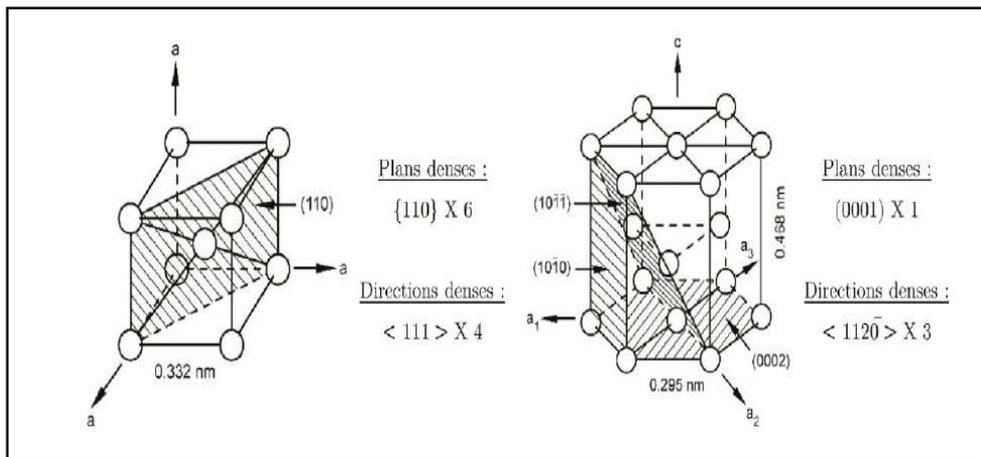


Figure I.3 Représentation schématique a) de la phase β du titane pur et b) de la maille conventionnelle de la phase α [8].

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$, activée lors du refroidissement du titane, est caractérisée par une transformation martensitique. On peut passer de la forme cubique centrée à la forme hexagonale compacte par un faible déplacement de quelques atomes, et un réarrangement de ceux-ci (Figure I.4). Un cristal cubique centré peut donner douze orientations différentes à une structure hexagonale compacte. Il n'y a donc aucune diffusion dans la transformation allotropique, cependant, lors de refroidissements lents, un processus de germination, impliquant la diffusion, peut intervenir dans la décomposition de la phase B [2].

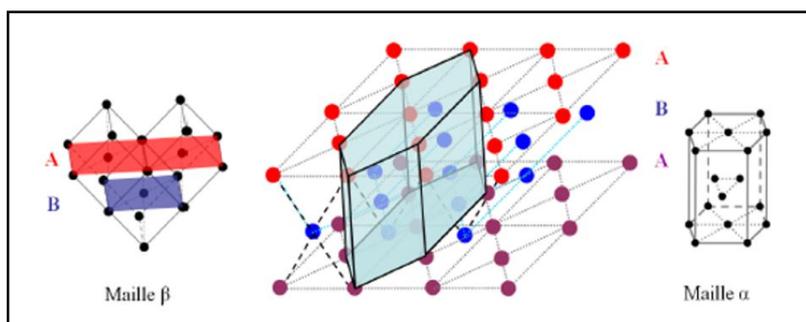


Figure I.4 Transformation allotropique entre la maille cubique centrée β et la maille hexagonale compacte. Les empilements A et B sont représentés sur la maille cubique, respectivement en rouge et en bleu [2].

I.3.5 Les éléments d'addition d'alliages du titane

Les éléments d'addition stabilisent soit la phase α , dit éléments alpha-gènes, soit la phase β , dit élément beta-gènes. Les éléments α -gènes augmentent la valeur de T_α et les éléments β -gène diminuent la valeur de T_β [7]. La température de transition entre les deux phases est 882 °C. L'ajout d'éléments d'alliage peut modifier la structure cristallographique de quatre manières différentes détermine dans les figures (I.5 et I.6).

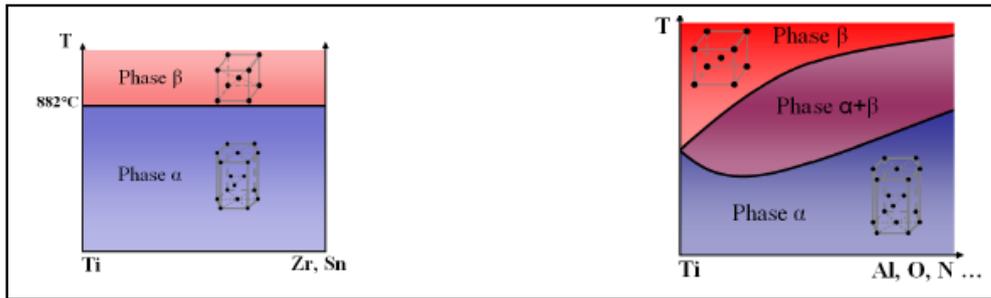


Figure I.5 Diagramme de changement de phase entre le titane (à gauche), et les éléments neutres les éléments alpha gènes (à droite) [7].



Figure I.6 Diagramme de changement de phase entre le titane et les éléments bêta gènes isomorphes (à gauche), les éléments bêta gènes eutectoïde (à droite) [7].

Les éléments d'alliage permettent donc de définir une structure cristallographique, qui permet de classer les différentes nuances d'alliages de titane. Dans les deux tabloux suivant.

Tableau I.5 les principaux éléments d'alliages rencontrés [8].

Caractère	Eléments
α - gènes	Al, O, C, N
β - gènes	H, Mo, V, Nb, Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu
Neutres	Zr, Sn

Le tracé du diagramme pseudo-binaire $\alpha+\beta$ (Figure I.7) permet d'identifier l'influence du pourcentage d'éléments bêta-gènes sur les températures de transformation de l'alliage (tranches β , température de transformation β , α' etc.) et ainsi d'expliquer l'évolution des microstructures finales.

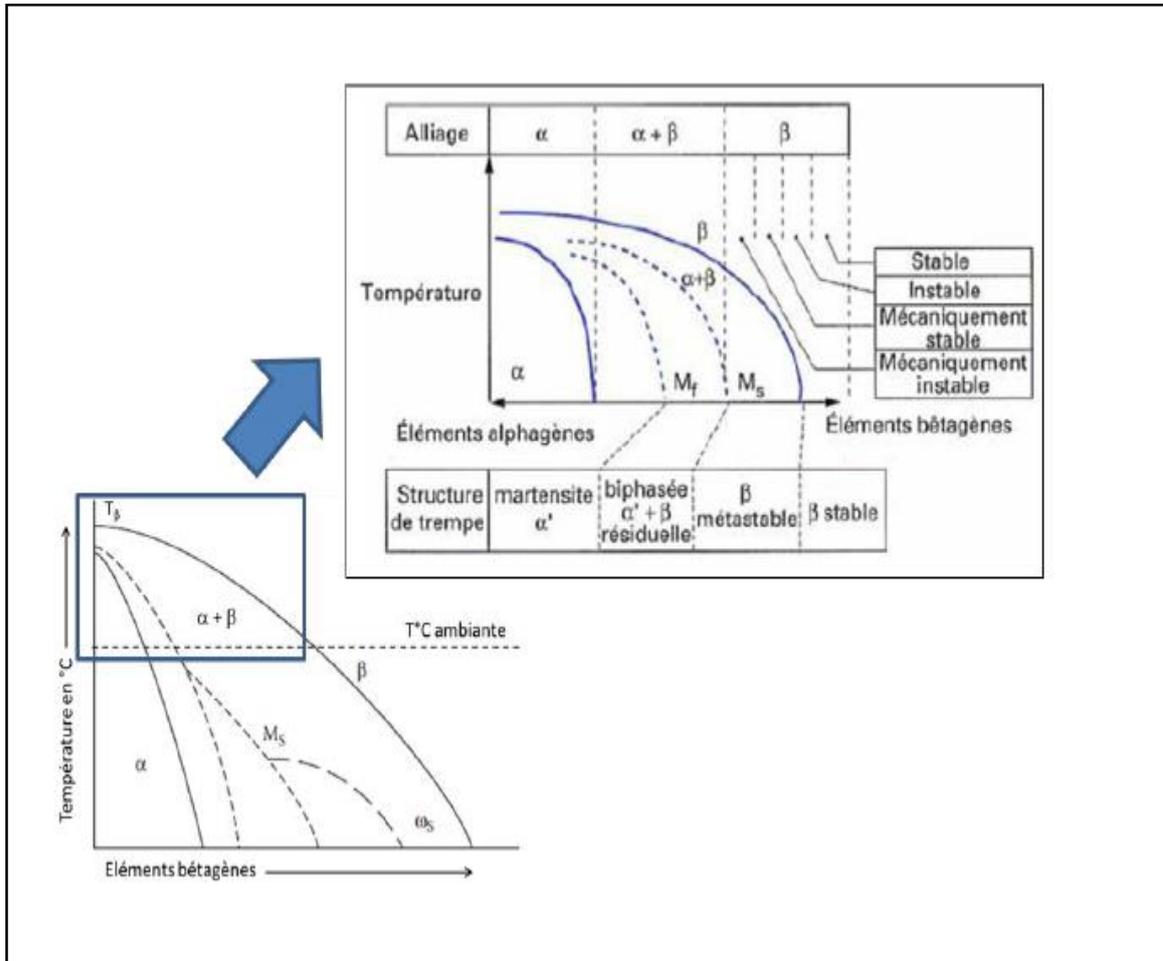


Figure I.7 Diagramme pseudo binaire $\alpha+\beta$ [9].

I.3.7 Propriétés des alliages Ti

Les propriétés des alliages de Ti sont principalement dépendantes de l'arrangement et de la fraction volumique de chaque phase ainsi que des traitements thermiques effectués (qui affecteront la microstructure). Ces différents paramètres sont résumés sur la Figure (I.8) [3].

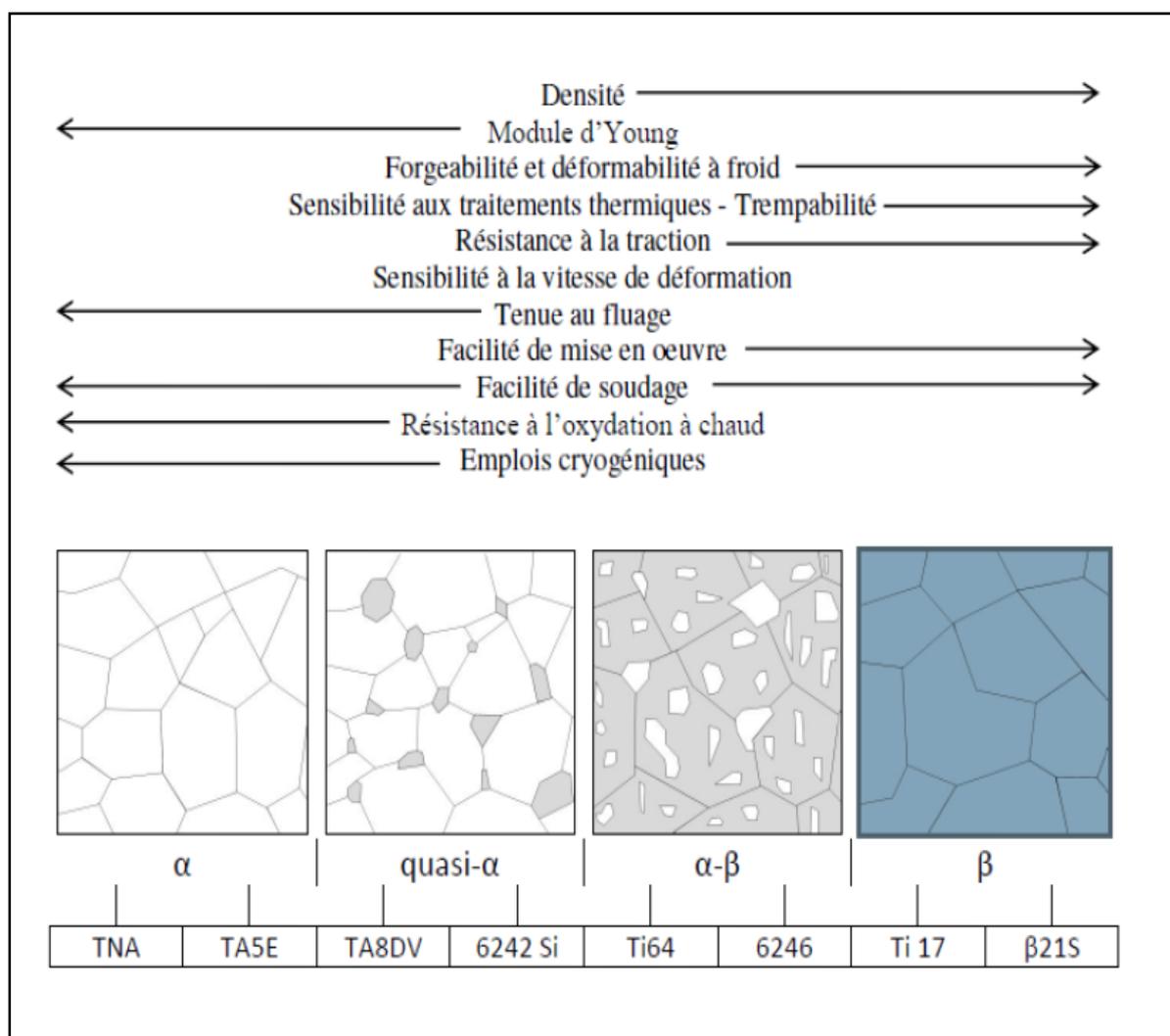


Figure I.8 Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [3].

I.3.8 Microstructures des alliages de Ti

La microstructure des alliages de Ti est décrite principalement par la taille et l'arrangement des phases α et β . Deux microstructures principales se distinguent :

- La microstructure lamellaire (Figure I.9 (a)), générée par la vitesse de refroidissement à partir de la phase β .
- La microstructure (Figure I.9 (b)) qui résulte d'un processus de recristallisation dans le domaine $\alpha+\beta$.

La vitesse de refroidissement ainsi que le domaine à partir duquel l'alliage est refroidi agiront sur la typologie de la microstructure. Plus la vitesse de refroidissement est rapide plus la microstructure est aiguillée (ou aciculaire) [3].

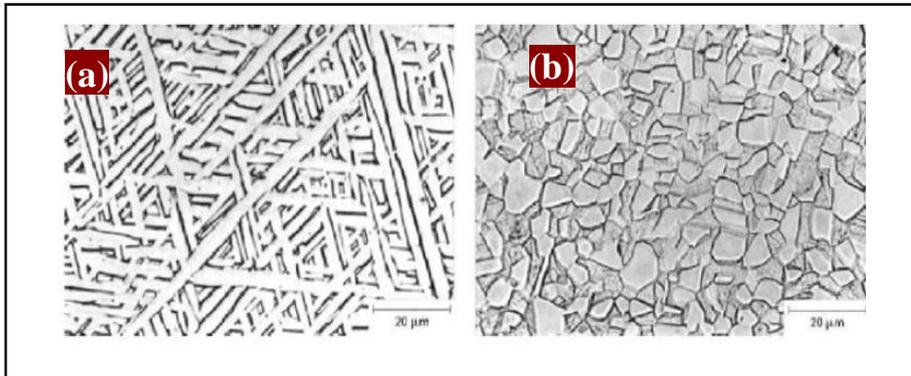


Figure I.9 Micrographies de microstructures de titane [3].

I.4 Les alliages nickel-titane

L'alliage de nickel-titane superélastique a mémoire de forme, connu sous l'appellation commerciale de Nitinol (NiTi), est un composé intermétallique de titane et de nickel en proportion quasi-équiatomique dont le comportement thermoélastique a été découvert en 1961 par le groupe de W. J. Buehler. Cet alliage a été initialement destiné aux applications aéronautiques de par sa résistance spécifique (rapport de la résistance mécanique sur la masse volumique) élevée, sa nature amagnétique et ses capacités d'amortissement importantes [10].

Il est aujourd'hui principalement employé pour ses performances superélastiques ou mémoire de forme dans le secteur du biomédical. Le Nitinol est capable d'atteindre 8 à 10% de déformation pseudo-élastique, puis de reprendre sa forme initiale lors du relâchement de la contrainte. Cette limite dépend de la composition, de la température, du traitement de surface et de la nature de la déformation. Il présente une résistance mécanique élevée de l'ordre de 1 GPa [10].

I.4.1 L'influence des éléments d'addition

Les éléments d'addition influencent à la fois les propriétés de résistance à la corrosion, par modification de la chimie de la surface. Le tableau (I.6) nous montre les propriétés des alliages physiques de différents métaux.

Tableau I.6 présente un comparatif des propriétés physiques de différents métaux, tel que le titane et le nickel [14].

Propriétés	Ti	Fe	Ni	Al
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	4,5	7,9	8,9	2,7
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1670	1538	1455	660
Module de Young (GPa)	115	215	200	72
Limite d'élasticité (MPa)	1000	1000	1000	500
Coefficient de Poisson	0,33-0,34	0,21-0,259	0,312	0,33
Capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	522,5	440	440	900
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	16,7	80,2	90,7	237
Résistivité ($.m$)	$4,78.10^{-9}$	104.10^{-9}	70.10^{-9}	27.10^{-9}
Coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})	$8,5.10^{-5}$	$1,23.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$	$23,8.10^{-5}$
Résistance à la corrosion	Très élevée	Faible	Moyen	Elevé
Réactivité avec l'oxygène	Très élevée	Faible	Faible	Elevé
Prix du métal	Très élevée	Faible	Elevé	Moyen

I.4.2 Diagramme de phase titan-nickel

Le diagramme de phase Ti-Ni (Figure I.10) montre que quatre phases intermédiaires Ti_2Ni , $Ti-Ni$, Ti_3Ni_4 et $TiNi_3$ peuvent se former selon la composition de l'alliage, dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Le Nitinol ou Ni-Ti est un alliage intermétallique de nickel et de titane dont le domaine d'existence se situe autour du rapport équi-atomique entre ces deux éléments. La phase austénitique des alliages de Nitinol est la phase thermodynamiquement stable en-dessous de 1090°C, qui peut donc être obtenue autant par une trempe que par un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. Le domaine d'existence du Nitinol, en termes de compositions, étant relativement étroit notamment pour les basses températures, des précipités peuvent se former lors des traitements thermiques. Un excès de titane par rapport à la composition équi-atomique peut mener à la formation de précipités Ti_2Ni . Le domaine d'existence du Nitinol est légèrement plus étendu du côté du nickel aux hautes températures et un excès de nickel par rapport à la composition équi-atomique peut conduire à la formation de précipités $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 ou encore Ti_2Ni_3 .

L'apparition d'une seconde phase dans les alliages de Nitinol modifie le comportement mécanique, superélastique et l'effet mémoire de forme de ces alliages. Par exemple, le Ti_3Ni_4 est un précipité cohérent avec la matrice B2. Il induit des déformations locales de la structure cristallographique, ce qui peut permettre d'améliorer les propriétés superélastiques et de favoriser la formation d'une phase R intermédiaire [10].

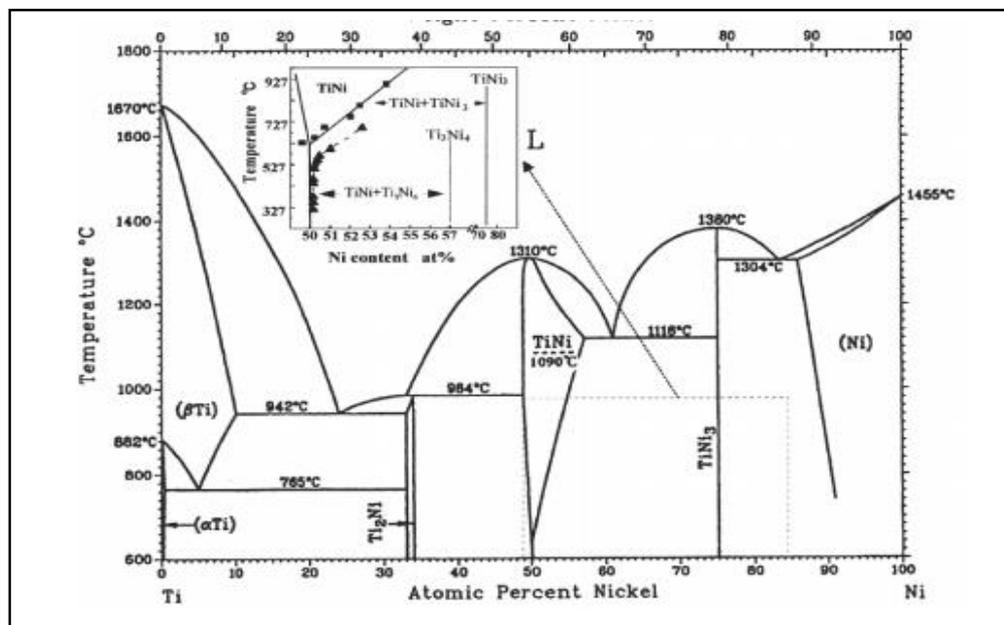


Figure I.10 Diagramme de phase du système binaire Ti-Ni [15].

I.4.3 Les phases d'alliage titan-nickel

Les phases pouvant apparaître dans l'alliage de Nitinol proche de la composition équiatomique sont référencées dans le Tableau (I.8). Par la suite la phase austénitique B2 ainsi que les phases martensitiques R et B19' seront détaillées [18]. Le tableau (I.8) donne les descriptions des phases qui pouvant être observées dans le Nitinol équiatomique.

Tableau I.7 les phases Nitinol équiatomique [16].

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Ti ₂ Ni	Cubique Fd ⁻³ m	a = 1,132 nm
TiNi ₃	hexagonal P63/mmc	a = 0,51010 nm c = 0,83067 nm
Ti ₃ Ni ₄	Rhombohédrique R3	a = 0,670 nm alpha = 113,8°
Ti ₂ Ni ₃ Basse T°C	orthorhombique Bbmm	a = 0,4398 nm b = 0,4370 nm c = 1,3544 nm (298K)
Ti ₂ Ni ₃ Haute T°C	tétragonal I4/mmm	a = 0,3095 c = 1,3585nm (373K)
NiTi B2	Cubique Pm ⁻³ m	a = 0,3015 nm à température ambiante
NiTi B19'	monoclinique P21/m	a = 0,2898 nm b = 0,4108 nm c = 0,4646 nm Beta = 97,78 °
NiTi Phase R	Trigonale P ⁻³	a = 0,7338 nm c = 0,5283 nm
NiTi B19	orthorhombique Pmmb	a = 0,2881 nm b = 0,4279 nm c = 0,4514 nm

I.4.4 Propriétés physiques d'alliages Ti-Ni

Les alliages Ti-Ni sont utilisés dans les différents domaines cités précédemment grâce à des propriétés physiques qui leur permettent de couvrir plusieurs domaines [7].

- Leur rapport densité/résistance mécanique permet d'obtenir des gains de poids conséquents pour un comportement mécanique,
- Permettant de répondre à des cahiers de charges.
- Un coût d'achat élevé.
- Une température de fusion élevée (aux alentours de 1000 °C)
- La construction des structures légères
- La température limite d'utilisation d'un alliage de titane est d'environ 600 °C pour les alliages les plus résistants thermiquement.
- Il est bien connu que les alliages de titane résistent à la corrosion
- Un potentiel oxyde réducteur de - 1,63V, proche de celui de l'aluminium.
- Une bonne résistance ou réaction chimique, qui crée une fine couche protectrice.
- La résistance au feu des alliages de titane est un avantage certain pour son utilisation dans les moteurs d'avion.
- Une bonne biocompatibilité du titane, son utilisation dans le domaine biomédical, avec la fabrication de prothèses et d'autres accessoires chirurgicaux [17].

I.5 Les éléments aditifs de l'alliage étudié

I.5.1 Le cuivre

Élément chimique de numéro atomique 29, le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur et l'électricité. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé [18].

I.5.2 Le zirconium

Le zirconium est un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. Il a été découvert par Martin Heinrich Klaproth, qui l'a extrait du zircon en 1789 sous forme d'oxyde. En 1824, Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane. Il est trois fois plus abondant que le cuivre dans la croûte terrestre, dont il compose 0,028 %. Il est un matériau peu connu dans le monde de la métallurgie. Il est pourtant essentiel dans l'industrie du nucléaire qui constitue sa principale utilisation. Ses dérivés comme le zircon sont utilisés dans le domaine du luxe pour réaliser des bijoux ou dans la fonderie pour réaliser des moules. On constate que la bonne qualité des gaines (utilisées dans le gainage des combustibles nucléaires) est un enjeu majeur dans le nucléaire [18].

I.6 Conclusion

Les alliages de titane offrent une grande variété de propriétés liée au large choix de microstructures possibles selon la nature et la concentration des éléments d'alliages, la voie d'élaboration et les traitements thermomécaniques appliqués. Leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, ténacité.) associées à leur faible densité, leur bonne résistance à la corrosion et leur biocompatibilité en font une famille de matériaux de choix dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique où l'optimisation de masse est un des objectifs majeurs, l'aérospatial, le biomédical ou encore l'industrie chimique.

Chapitre II
La métallurgie des poudres

II.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre on va définir (MDP). La métallurgie des poudres est un procédé de mise en forme utilisé pour produire différentes formes de pièces mécaniques. Elle permet aussi la réalisation des pièces à porosité contrôlée avec une précision dimensionnelle appréciable et un moindre coût en raison d'une perte minimale de matière. Ensuite cette étape est suivie par un procédé de frittage qui est un traitement thermique ayant pour but de consolider et densifier le matériau. Le produit fritté est soumis à un traitement final exigé par les conditions de travail de la pièce. Enfin on va toucher brièvement le point sur les connaissances actuelles dans le domaine des verres métalliques massifs.

II.2 Généralité sur la métallurgie de poudres

II.2.1 Historique

La métallurgie de poudres s'est développée très lentement à cause de la difficulté de fabrication de la poudre, jusqu'au 19^{ème} siècle quand une méthode a été mise au point par Wollaston pour produire un compact de platine. Au début du XX^{ème} siècle le développement des lampes à incandescence aux Etats Unis a lancé la production de filaments de différents matériaux. Actuellement les nanomatériaux sont très utilisés en métallurgie de poudres, grâce à la fabrication de nano poudres et de nouvelles méthodes qui permettent de contrôler la taille de grains pendant le frittage [12].

Les événements qui se sont déroulés à travers l'histoire pour le développement de la métallurgie de poudres sont énumérés dans le tableau II.1 : Principaux développements de métallurgie de poudres [12].

II.2.2 Définition

La métallurgie de poudres (MDP) est une technique utilisée pour la fabrication de pièces en partant de poudres. Le processus classique comprend les étapes suivantes :

- Fabrication de la poudre, mélange de cette poudre avec des adjuvants, mise en forme, frittage, finition.
- La mise en forme de la pièce peut se faire à température ambiante ou à chaud.

- Finalement la consolidation du matériau est obtenue par frittage, c'est-à-dire lors d'un traitement thermique à une température en dessous du point de fusion du composant principal du matériau.

Durant la mise en forme à chaud, les étapes de pressage et frittage sont simultanées, ce qui peut se réaliser à une température plus basse mais l'équipement nécessaire est très coûteux [12].

Tableau II.1 Développement de métallurgie de poudres [12].

Date	Développement	Localisation
3000 A.C.	Fer « éponge » pour faire des outils.	Egypte, Inde, Afrique
1200	Grains de platine cimentés.	Sud Amérique (Incas)
1781	Alliages de platine – arsenic.	France, Allemagne
1822	Fabrication d'un lingot solide en partant de poudres de platine.	France
1826		Russie
1829	Frittage à haute température de compacts de platine « éponge » de façon commerciale.	Angleterre
1830	Méthode Wollastone pour produire un compact de platine (base de la technique de MDP moderne).	Europe
1859	Frittage de compacts de différentes poudres.	Europe
1870	Procédé de fusion du platine.	Etats Unis
1878-1900	Brevet pour la production de paliers à partir de poudres métalliques.	Etats Unis
1915-1930	Filaments pour lampes à incandescence.	Angleterre
1900	Carbures cimentés.	Etats Unis
1920	Composites à matrice métallique.	Europe central
1940	Paliers autolubrifiants (utilisés commercialement).	Etats Unis
1970	Technologie de poudres d'acier.	Etats Unis
1980	Compaction isostatique à chaud, outils d'acier et superalliages.	

II.3 Élaboration et caractérisation des poudres

Les caractéristiques de la poudre sont très importantes dans le processus de fabrication des pièces solide par métallurgie de poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, etc. Les méthodes de fabrication de poudres sont regroupées en 3 principales techniques [12] :

- Atomisation.
- Procédés mécaniques.
- Réaction chimique.

II.3.1 Procédé d'élaboration

Parmi les procédés en peut citer les procédés mécaniques pour la caractérisation des poudres métalliques, qui sont citées dans les prochains paragraphes.

II.3.1.1 Atomisation

L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal ou d'alliage fondu par un jet de gaz ou d'eau sous pression. Car il permet d'obtenir des poudres avec une haute pureté et, dans le cas d'atomisation au gaz, les poudres sont sphériques. La centrifugation d'un jet de métal liquide sous vide permet de disperser les gouttelettes qui refroidissent dans sa trajectoire. La poudre obtenue par cette méthode a besoin de traitements subséquents comme par exemple un calibrage pour contrôler sa distribution de taille de particule ou des éventuels traitements thermiques (recuit) pour la diffusion des éléments d'alliage [12]

II.3.1.2 Le broyage

C'est une méthode très utilisée pour fabriquer des poudres. La taille de la poudre dépend essentiellement du temps de broyage. Le matériau est placé dans un récipient en rotation contenant des billes dures, qui fragmentent les particules par impact et ainsi diminuent la taille moyenne de la poudre. Ce broyage peut être réalisé par voie sèche ou humide. Cette méthode permet aussi de fabriquer des alliages à partir de mélanges des poudres de différentes caractéristiques (mécano synthèse) [12]. (La figure II.1) ci-dessous montre une machine de broyage.



Figure II.1 Le broyage mécanique [12].

II.4 Morphologie des particules

La forme de particules observée par microscopie. Selon la taille des particules (submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant, les plus utilisés sont :

- Le microscope électronique à balayage (MEB).
- Le microscope électronique optique.

Actuellement, avec La micro-tomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les formes schématiques de particule les plus fréquentes sont montrées dans la figure (II.2).

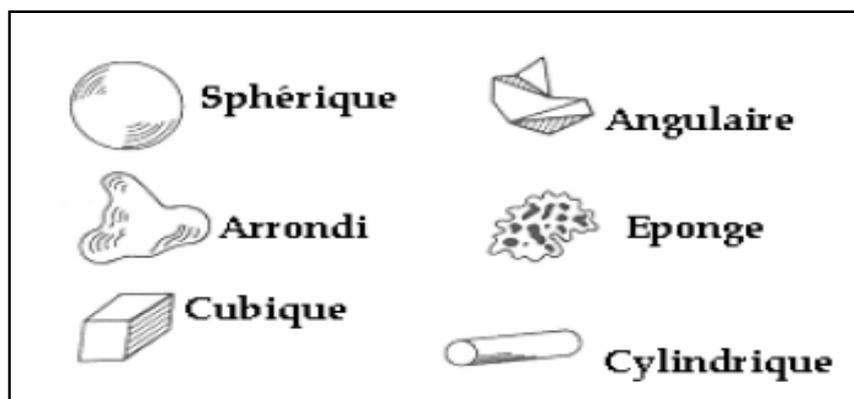


Figure II.2 : Morphologie des particules [13]

II.4.1 Distribution de taille de particules

La taille de particule est une caractéristique très importante qui dictera le comportement au frittage et les propriétés finales de la pièce, par exemple les petites particules de grande surface spécifique, produisent une force motrice de frittage plus élevée, donc les temps et températures de frittage nécessaires pour arriver à une densification complète sont plus faibles. La distribution de taille de particules est mesurée par différents méthodes, la plus utilisée étant le tamisage, la sédimentation ou la diffraction laser [12].

II.4.2 Densité

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre. La densité de la poudre est calculée par un pycnomètre [12].

II.4.3 Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre est l'aire de la surface des particules par unité de masse de poudre, est une propriété très importante. Cette caractéristique a une grande influence sur l'énergie de surface d'un compact [12].

II.4.4 Coulabilité

On parle de « coulabilité ». Cette propriété est mesurée par le temps d'écoulement d'une quantité de poudre donnée dans un entonnoir standard [12].

II.4.5 Mélange de poudres

Un échantillon qui a été mieux mélangé offrira un nombre plus élevé de points de contact entre les composants et donc une meilleure configuration initiale pour le frittage. Le mélange de poudres est spécialement important pour les systèmes frittés en présence d'une phase liquide. On peut trouver différentes configurations de répartition d'une phase par rapport à l'autre dans le compact, comme le montre sur la figure II.3. L'arrangement aléatoire est le plus convenable dans la plupart des cas. Néanmoins les autres arrangements peuvent être intéressants pour obtenir des caractéristiques spécifiques [12].

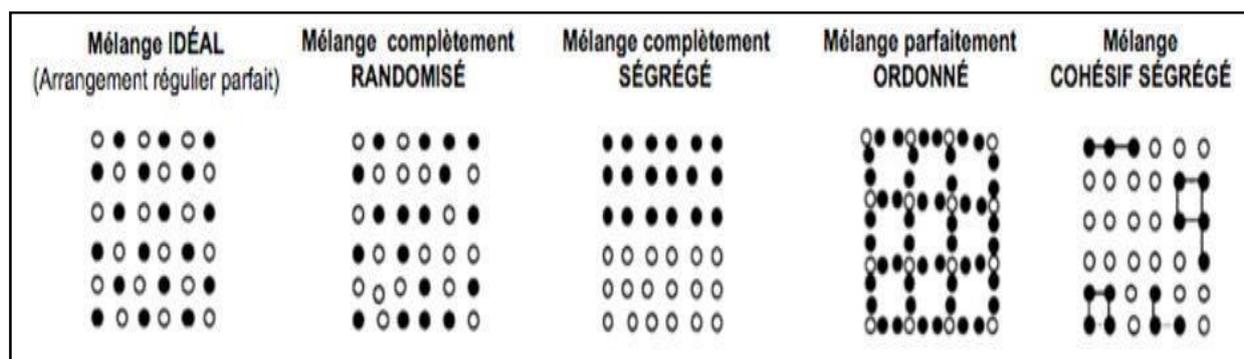


Figure II.3 : Distribution des phases dans un mélange de poudres (importance de cas ordonné) [12].

II.4.6 Mise en forme

La mise en forme des poudres sert à créer un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable, de forme proche de la forme finale, et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement de particules, la mise en forme est le plus souvent réalisée par compactage de la poudre dans une matrice [12].

II.5 Généralité sur le frittage

Le frittage est un traitement thermique pour souder des particules de poudres en un tout cohérent. Tout se passe au niveau atomique, c'est le mouvement des atomes par des mécanismes de diffusion qui permet d'améliorer les propriétés d'ingénierie. Essentiellement c'est un procédé de "*micro soudage*" pour les particules de poudres qui est applicable à tous les matériaux. Les particules de poudres utilisées sont de l'ordre de 10 microns de diamètre. [12].

II.5.1 Théorie du frittage

Les mécanismes en jeu et les stades dépendent du type de frittage :

- Frittage en phase solide.
- Frittage activé.
- Frittage en phase liquide.
- Frittage sous pression.

Durant le frittage, des liaisons interarticulaires se forment et croissent aux contacts entre les poudres [12]. Ces liaisons sont appelées soudures ou ponts métallurgiques (Figure II.4).

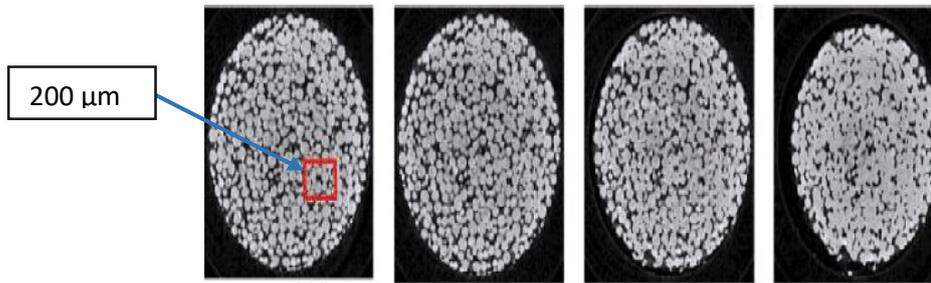


Figure II.4 : Évolution de la croissance des ponts durant le frittage [12].

Au cours du frittage, les particules de poudres se rapprochent les unes des autres et la quantité de trous diminue. Le volume et la masse de poudre ne changent pas, c'est le volume de porosité qui diminue. Par le fait même, la densité augmente durant le frittage. Simultanément il se produit un retrait dimensionnel dû à l'élimination de la porosité dans l'agglomérat de poudres. On peut écrire la relation suivante [19] :

$$P = 1 - P \quad (\text{II.1})$$

Où P est la densité relative et P est la porosité.

Le retrait dimensionnel est défini comme la variation de longueur $\Delta L = L - L_0$ divisée par la longueur initial L_0 . Si le retrait dimensionnel est isotopique, c'est-à-dire le même dans toutes les directions, la relation entre la densité et le retrait dimensionnel est [19].

$$R = \frac{p_0}{\left(\frac{1 + \Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (\text{II.2})$$

Où p_0 est la densité relative initiale.

II.6 Frittage en phase solide

Le traitement se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces le plus énergétiques comme les interfaces solide – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide. A l'équilibre thermodynamique, le

système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la figure (II.5) [12].

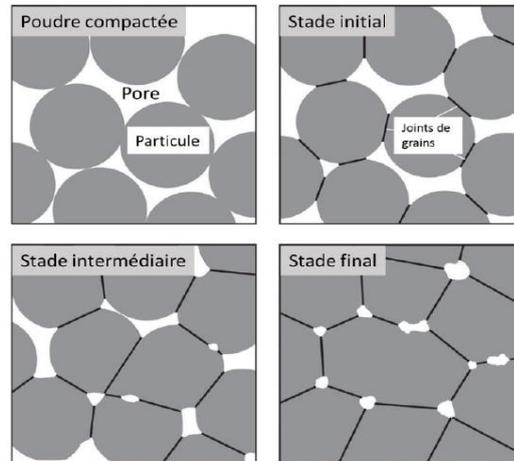


Figure II.5 : Représentation graphique des différents stades du frittage en phase solide en partant d'une poudre compactée avec des particules sphériques de même taille [12].

Localement, la force qui entraîne le système à éliminer la porosité entre les particules de poudres pour diminuer son énergie totale est la courbure des surfaces. L'équation de Laplace donne l'énergie libre associée à une surface courbée [19] :

$$\Delta G = Y \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où ΔG est l'énergie libre de Gibbs, Y est l'énergie de surface et R_1 et R_2 sont les rayons de courbure dans les deux plans perpendiculaires.

II.7 Frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants du mélange de poudres passe en phase liquide. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage [12]. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes :

- Le stade initial : réarrangement des particules.
- Le stade intermédiaire : dissolution-précipitation.
- Le stade final : frittage du squelette solide

Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement [12].

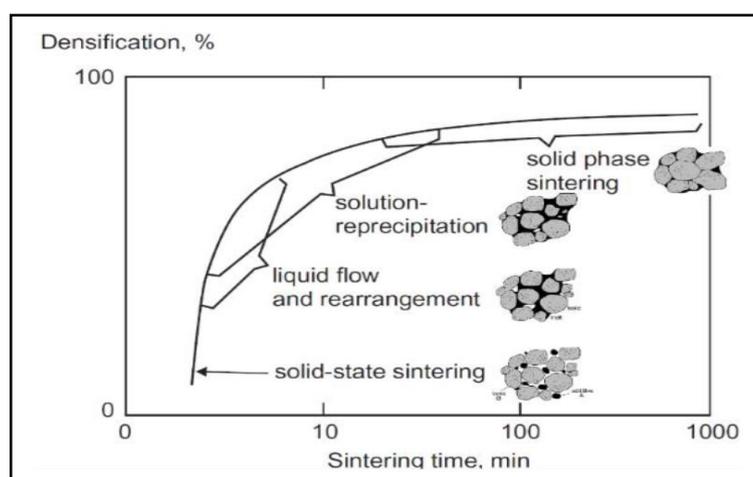


Figure II.6 Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution-précipitation et frittage de squelette solide [12].

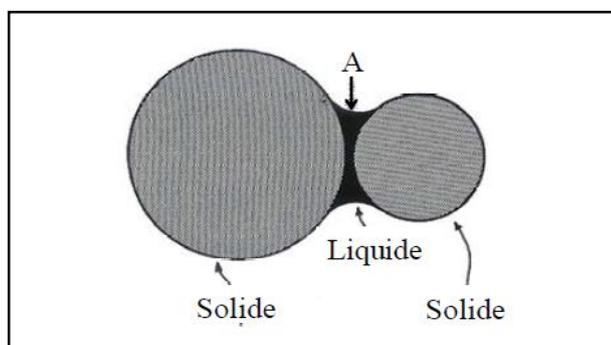


Figure II.7 Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux grains [20].

II.8 Les stades du frittage

Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades, la croissance des ponts, la diminution de la porosité et les contacts ponctuels.

Les trois stades du frittage montrés sur la figure (II.8). Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième

stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés [12].

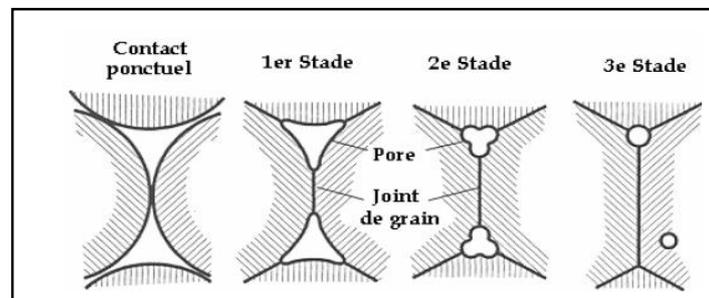


Figure II.8 Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [13].

II.9 Compression isostatique à froid (CIF) et à chaud (CIC)

➤ Compression isostatique à froid (CIF)

Les procédés de compression à chaud sont évidemment multiples, la compression isostatique à chaud pour réaliser une pièce de forme voulue, pour l'utilisée comme l'étape finale du processus, permettant de parachever la densification et d'ajuster la forme et la microstructure de la pièce [9].

➤ Compression isostatique à chaud (CIC)

La compression isostatique à chaud (CIC) est l'action simultanée de hautes pressions et de températures élevées (inférieures à la température de fusion de l'échantillon). Cette méthode permet l'élimination quasi totale des porosités internes. Les pièces obtenues possèdent des propriétés mécaniques relativement élevées, tout en maintenant les caractéristiques dimensionnelles des pièces traitées. La CIC est considérée comme une fonderie de précision, utilisée dans l'industrie pour produire des pièces métalliques de haute gamme avec des formes plus ou moins complexes et des microstructures relativement uniformes [21].

II.10 Les avantages du frittage

II.10.1 Les avantages économiques

Les pièces frittées revendiquent deux avantages principaux :

- ✓ La diminution des coûts de matière première : La métallurgie des poudres permet de remplacer le cycle complexe d'élaboration de pièces usinées, (demi-produit,

ébauches, gamme d'usinage) par une gamme simple (élaboration de la poudre métallique, compression, frittage) sans perte notable de matière.

- ✓ La réduction très importante des investissements : Le fait que la production de pièces mécaniques frittées peut être sous-traitée à des entreprises disposant des équipements nécessaires permet de réduire considérablement les investissements tant en machine outils d'usinage qu'en locaux industriels. Précisons également que cette industrie est non polluante. Aucun stade de la fabrication, il n'y a d'émission de fumées ou de produits nocifs.

II.10.2 Les avantages techniques

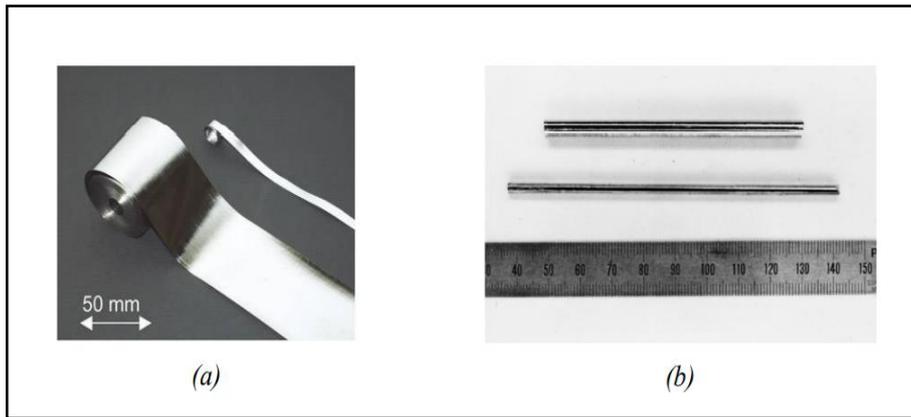
La métallurgie des poudres offre plusieurs avantages pour la réalisation de pièces mécaniques, notamment des avantages techniques comme :

- ✓ Des tolérances semblables à celle des pièces usinées, une précision bien meilleure pour les dimensions situées dans des plans perpendiculaires au sens de compression,
- ✓ L'obtention de formes complexes sans répercussion sensible sur les coûts,
- ✓ La réalisation de formes et de profils irréalisables industriellement par d'autres méthodes,
- ✓ Une très bonne reproductibilité quelle que soit la série,
- ✓ Une très bonne résistance à l'usure, un faible coefficient de frottement, un bon état de surface, et leur corollaire : une réduction du temps de rodage,
- ✓ Une possibilité de lubrification à vie.

En conclusion on remarque que les pièces mécaniques frittées permettent une réduction pouvant atteindre 50 % sur les prix de revient par rapport aux autres modes d'élaboration.

II.11 Les alliages amorphes

Un verre métallique est un alliage d'atomes majoritairement métalliques qui forment une phase amorphe. Ils se distinguent des alliages métalliques habituels par le fait qu'ils ne présentent pas d'ordre atomique au-delà de quelques liaisons atomiques ou plus concrètement quelques angströms. Ils possèdent néanmoins un ordre local. Il se présente le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figures II.9.a et II.9.b) [2].



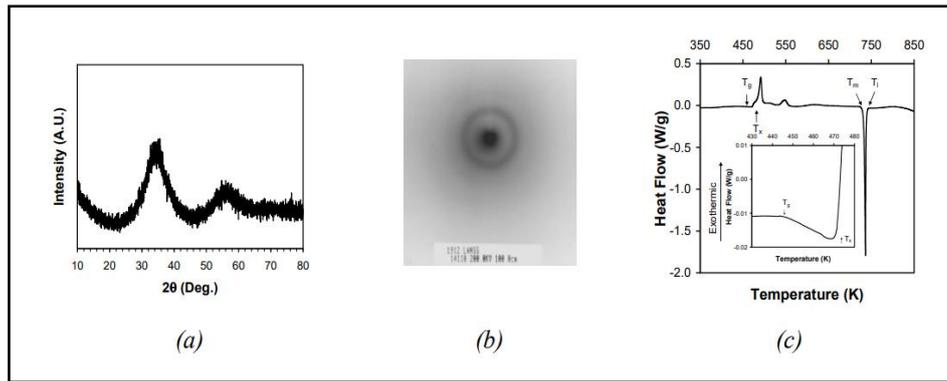
Figures II.9 (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer [2].

Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que :

- Le broyage.
- Le laminage.
- Le dépôt en couche mince.
- Le dépôt électrochimique.

Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit :

- Par l'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un diffractogramme RX (figure II.10.a).
- Par la présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique (figure II.10.b).
- Enfin, le thermo-gramme d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique (figure II.10.c) [2].



Figures II.10 (a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T_g) [2].

II.12 Caractéristiques des verres métalliques

Les caractéristiques structurales (absence d'ordre atomique, présence d'une température de transition vitreuse, isotropie idéale) confèrent aux verres métalliques un ensemble original de propriétés, qui diffèrent des alliages et métaux cristallisés. Parmi celles-ci nous pouvons citer en premier lieu les propriétés mécaniques. L'absence de grains et de joints de grains leur confère effectivement une bonne dureté (H), une ténacité élevée (KC), une limite élastique (σ_E) et une déformation élastique (ϵ_E) deux fois supérieure en comparaison avec celles des alliages cristallisés. Ils ne possèdent cependant quasiment pas de ductilité, ou alors que très faiblement. Par contre, leur rigidité, ou module de Young (E), reste équivalente à celle de leur homologue cristallisé [2].



Figure II.11 Image d'un engrenage en alliage amorphe obtenue par coulée en moule. Image copiée du site de la société liquidmetal (www.liquidmetal.com).

II.13 Utilisation des verres métalliques

A titre d'exemples, nous pouvons citer l'utilisation de ces derniers dans la fabrication de clubs de golf, de raquettes de tennis, de battes de baseball, mais aussi de ressorts pour des pistons de soupapes utilisés dans l'industrie automobile. Il est important dans ce type d'applications que le matériau puisse emmagasiner et restituer un maximum d'énergie élastique dans un volume minimal. Un matériau est considéré comme performant si son rapport σ_E^2/E est grand. Dans le cas des verres métalliques, le rapport σ_E^2/E est plus grand que pour les autres matériaux existants [2].

II.13.1 Obtention des verres métalliques

Le refroidissement d'un métal ne conduit à la formation d'un cristal que si le système reste constamment à l'équilibre thermodynamique. On peut, pour avoir une vision de ce qu'il se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie ΔH ou volume V) en fonction de la température (voir figure II.12) [22].

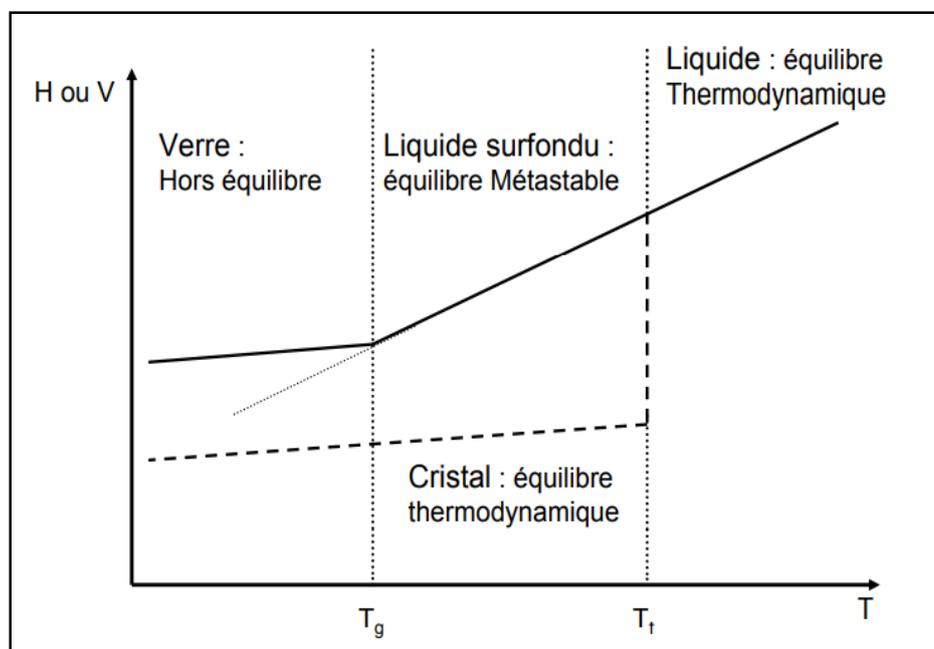


Figure II.12 Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température lors du refroidissement dans le cas simplifié d'un métal pur [22].

Lorsque la température d'un métal en fusion diminue, la solidification provoque généralement (la température de fusion T_f). Pendant cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui minimise leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique (courbe en pointilles de la figure I.2). Il est donc possible d'éviter cette cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement pour ne pas laisser le temps aux atomes de se réorganiser. On arrive ainsi à rester dans l'état liquide en dessous de la température « normale » de solidification.

Dans ce cas, l'enthalpie continue à diminuer de manière continue et on aboutit à un état de la matière, appelé liquide surfondu. Dans cette zone, les atomes continuent de se réorganiser pour rester dans cet état d'équilibre thermodynamique partiel.

Cependant la température continue de diminuer, et par conséquent l'énergie liée à l'activation thermique, on aboutit alors à une température critique où les atomes n'ont plus le temps nécessaire pour se réorganiser la structure reste donc figée dans le temps d'observation considérée. Cette température critique est appelée température de transition vitreuse (T_g), en dessous de cette limite le verre ainsi formé est hors équilibre thermodynamique [22].

II.14 Conclusion

La métallurgie des poudres est classiquement associée au frittage, qui permet de réaliser des pseudo-alliages impossibles à obtenir par coulée ou de produire des matériaux poreux. La réduction des coûts de production, la possibilité de mieux contrôler la microstructure, la précision dimensionnelle des pièces et la combinaison de propriétés spécifiques sont les principaux avantages offerts par la métallurgie de poudres.

Chapitre III
Matériaux et techniques
expérimentales

III.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons exposé le matériau étudié et sa composition chimique, ainsi la méthode d'élaboration utilisée.

Nous présenterons dans la deuxième partie de ce chapitre les principales techniques de caractérisation lors de cette étude. Telles que la diffraction des rayons X (DRX), observation microscopique et la macro-dureté Vickers. Et les effets des traitements thermiques sur les échantillons.

III.2 Élaborations et caractérisations d'alliage Ti-Ni-Cu-Zr

III.2.1 La trempe super rapide dans l'azote liquide

Le traitement thermique d'un matériau est un procédé industriel utilisé pour modifier les propriétés physiques, mécaniques et parfois chimiques de ce dernier.

Tout d'abord, les échantillons (mélange de poudres à base de Ti-Ni) ont été chauffés à une température de 1650°C dans un four à moufle, sous atmosphère à gaz d'argon. Le traitement est fait jusqu'à la fusion de l'un des composés ayant le point de fusion le plus bas.

Les échantillons ont été refroidi par trempe super-rapide, en mettant directement le mélanges des poudres en fusion dans l'azote liquide, dont la température est de -65 °C, après les poudres ont été laissé pendant 12h dans l'azote liquide pour se solidifier.

L'azote liquide (LN₂) est un liquide cryogénique communément utilisé dans une variété d'applications liées au refroidissement comme le traitement du métal. Plus récemment, l'utilisation du LN₂ est devenue populaire dans l'industrie [16]. Ce dernier permet de fragiliser les particules de nos poudres. Le matériau ainsi obtenu est à l'état plus ou moins amorphe (de faible cristallinité).

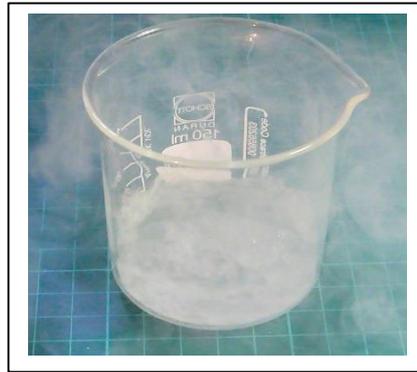


Figure III .1 : L'azote liquide à -65°C .

III.2.2 traitement thermique de relaxation

Le but de ce traitement est de permettre une relaxation des contraintes thermiques, dues essentiellement à la trempe super-rapide. Pour cela, nous avons choisi les températures 650°C et 800°C . Le traitement est effectué dans un four à moufle suivant une montée en température, un maintien pendant 30 minutes, puis refroidissement à l'air libre.

III.3 Composition chimique de Ti-Ni-Cu-Zr

Le matériau à base Ti-Ni a été élaboré par trempe super rapide. La composition chimique de notre échantillon étudié résumé dans le tableau (III.1) ci-dessus :

Tableau III.1 : Le matériau a été étudié sous forme de poudre de titane dopé au nickel et d'outre aditif.

Les éléments	Ti	Ni	Zr	Cu
La composition massique	37,22%	45,60%	10,13%	7,05%
La composition atomique	37.5%	37.5%	12.5%	12.5%

III.4 Examen métallographique

L'examen métallographique a pour but principal de mettre en évidence la structure de l'échantillon et des différentes inclusions susceptibles d'apparaître, par une observation au microscope optique. On peut déterminer ainsi, selon les cas : la taille et la forme des cristallites, la répartition des phases et même la direction des lignes de glissement, dans le cas d'un échantillon déformé.

L'observation simple d'un objet métallique ne donne pas de renseignement particulier hormis l'état de surface (aspérités, fissures). Pour avoir des informations sur la microstructure, il faut en général une soigneuse préparation.

III.4.1 Etapes de préparation pour une analyse micrographique

Lorsque l'on prépare un échantillon pour une analyse micrographique, différentes étapes sont nécessaires. Il s'agit tout d'abord de découper la zone d'intérêt à analyser dans une pièce et de la repérer. Ensuite, l'échantillon est en général enrobé dans une résine (colle époxy, phénolique) afin de faciliter le polissage et garantir la planéité lors de l'observation à fort grossissement. Puis, l'échantillon est poli à l'aide de différents papiers abrasifs de plus en plus fins et de produits à base de diamant ou d'oxydes d'aluminium pour un polissage de finition. La dernière étape de préparation est l'attaque chimique de la surface qui permet de révéler sélectivement certaines phases en présence.

III.4.2 Polissage des échantillons

III.4.2.1 Le pré-polissage

Le pré-polissage est effectué sur une platine tournante (de 150 à 300 tours/minutes) d'une polisseuse de marque METASERV 2000 (figure III.12). Les disques abrasifs sont constamment arrosés par de l'eau afin de limiter des échauffements des échantillons. Le but du pré-polissage consiste d'abord à éliminer les traces du sciage, puis, d'effacer les traces de rayures des polissages précédents. Les papiers abrasifs utilisés sont en carbure de silicium, suivant une granulométrie décroissante, allant de P120 jusqu'à P2400.



Figure III.2 : Polisseuse de marque METASERV 2000.

III.4.2.2 Polissage de finition

Afin de garantir l'obtention d'une surface plane et d'éviter des rayures et un arrondissement des bords, on utilise en général trois procédés de polissage de finition : finition par usage d'alumine, par l'utilisation d'une pate diamantée ou par polissage électrolytique.

Dans notre cas, une finition par polissage à l'alumine est utilisée. Ce type de polissage consiste à frotter l'échantillon sur un feutre, imbibé d'une suspension d'alumine. Les vitesses de rotation du disque sont de 150 tours/minute. L'échantillon est lavé à l'eau en fin de polissage, puis séché à l'air chaud.

III.4.2.3 Attaque chimique

L'attaque chimique ou électrolytique est la dernière opération qui précède l'observation métallographique. Il permet de révéler sélectivement quelques phases en présence. En fonction de la phase à révéler et de la nuance de la matrice métallique, différents réactifs d'attaque chimique ou électrolytique sont disponibles (Nital pour les aciers, Murakami, Kalling, soude). La durée de l'attaque est également un paramètre très important qui conditionne les résultats de la mesure en permettant de révéler plus ou moins nettement la phase à quantifier.

Dans notre étude, nous avons utilisé le réactif de Kaling ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCL}$), selon la composition suivante : 5g de CuCl_2 , 100 ml HCL concentré et 100 ml d'éthanol. Le temps de maintien est de 120s, puis à l'eau et à l'éthanol.

III.5 La diffraction des rayons X

III.5.1 Principe général de DRX et loi de Bragg

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes, ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion cohérente ou dite de Rayleigh.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline d'un matériau cristallin ou semi-cristallin. Cette méthode permet d'obtenir des informations à l'échelle de l'atome. En effet, elle résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, avec le milieu périodique de la matière cristallisée [8].

Cette méthode permet une analyse qualitative et quantitative. Elle permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique). Les positions et les intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux ont été étudié et son répertoriés dans des bases de données. La composition d'un diffractomètre expérimentales avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [23,24].

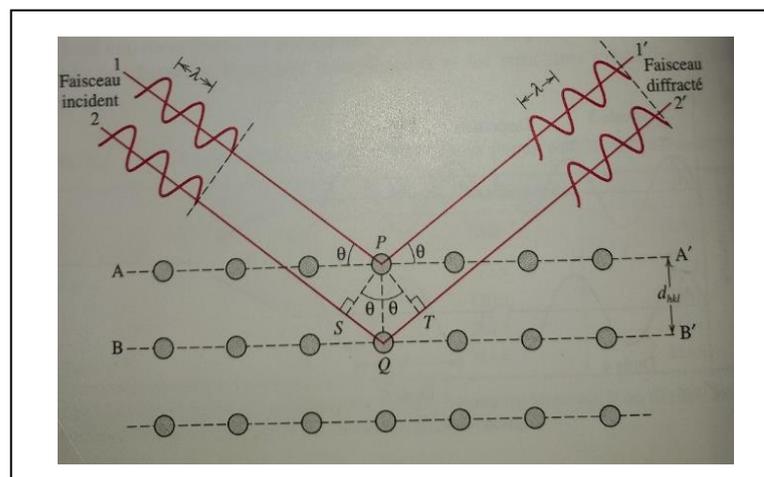


Figure III.3 Diffraction de rayons X par les plans (A-A et B-B) [6].

La figure (III.3), contient deux plans parallèles A-A et B-B qui ont les mêmes indices de Miller, h , k et l , et qui sont séparés par l'espace inter planaire d_{hkl} . Un faisceau de rayon X

parallèle, de longueur d'onde λ , avec un angle d'incidence θ . Deux rayons, 1 et 2, de ce faisceau sont dispersés par les atomes p et q . L'interface positive des rayons dispersés 1' et 2' se produit également à un angle θ par rapport aux plans, lorsque la différence entre les longueurs des parcours de 1- p -1' et de 2- q -2' représente un nombre entier, n , de longueurs d'onde. L'équation (III.1) est connue sous le nom de loi de Bragg [6].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

La figure (III.4) présente le schéma de montage Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double 2ω . On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$ [23].

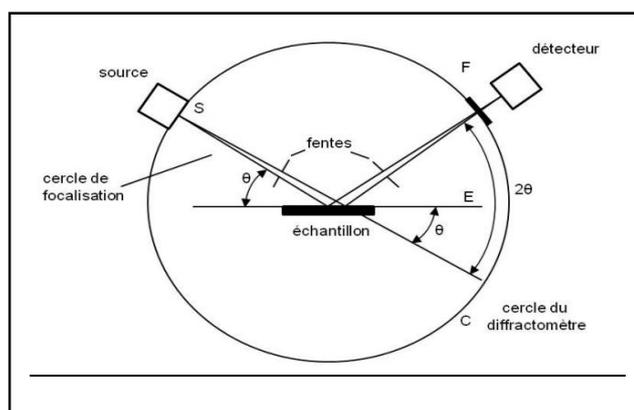


Figure III.4 Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [23].

Dans notre travail l'enregistrement des spectres ont été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type Panalytical X'pert Pro (figure III.5). Selon les conditions suivantes :

- Une source de rayon X est produite par une anticathode cuivre Cu et avec une longueur d'onde de $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$, et qui est séparé à l'aide d'un monochromateur alimentée par une génératrice de tension 45KV et un courant de 40 mA.
- L'échantillon est placé sur porte échantillon de massif.
- les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 07° à 120° avec un pas de $0,01^\circ$.

- Le dépouillement des spectres de DRX est fait en utilisant des fiches ASTM, via le logiciel HighScore Plus.



Figure III.5 Un diffractomètre de type PanalyticalX'pert Pro.

III.5.2 calcul la taille des cristallites et des micro-contraintes

Un cristal parfait s'étendrait dans toutes les directions à l'infini, mais aucun cristal n'est parfait en raison de sa taille finie. Cette déviation de la cristallinité parfaite entraîne un élargissement des pics de diffraction. Les deux principales propriétés extraites de l'analyse de la largeur des pics sont la taille des cristallites et la déformation du réseau. La taille des cristallites est une mesure de la taille d'un domaine diffractant de manière cohérente. Cette dénaire n'est pas généralement la même que celle des particules en raison de la présence d'agrégats poly-cristallins.

Les techniques les plus courantes utilisées pour mesurer la taille des particules plutôt que la taille des cristallites est la BET, la diffusion de la lumière, la microscopie électronique à balayage. La déformation du réseau est une mesure de la distribution des constantes du réseau résultant des imperfections du cristal, telles que les dislocations du réseau. Les autres sources de déformation sont la jonction triple du joint de grain, les contraintes de contact ou es défauts d'empilement.

L'analyse du profil radiologique est un outil simple et puissant pour estimer la taille des cristallites et le réseau. Parmi les méthodes utilisées pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau, on a la fonction de pseudo-Voigt, l'affinement de Rietveld et l'analyse de Warren-Averbach.

L'analyse de Williamson-Hall (W-H) est une méthode simplifiée de largeur intégrale où à la fois, l'élargissement induit par la taille et l'élargissement induit par la déformation sont déconvolués en considérant la largeur du pic comme une fonction de 2θ .

Le profil observé $h(2\theta)$ d'une raie de diffraction est la convolution de deux fonctions : une fonction $f(2\theta)$ due à la microstructure de l'échantillon et une fonction $g(2\theta)$ qui caractérise l'élargissement instrumental :

$$h(2\theta) = g(2\theta) \times f(2\theta) \quad (\text{III.2})$$

La convolution est une opération permettant de corriger les profils de raies observés $h(2\theta)$ de l'élargissement instrumental. A partir des valeurs de $h(2\theta)$ et $g(2\theta)$, la convolution fournit la fonction $f(2\theta)$.

Dans la présente étude, l'analyse W-H est utilisée pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau. Bien que l'analyse de profil aux rayons X soit une méthode moyenne, elle occupe toujours une place incontournable pour la détermination de la taille des cristallites. La taille moyenne des cristaux se calcul en utilisant la méthode de Scherrer suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

Où D est taille cristalline, K est le facteur de forme (0,9), et λ = longueur d'onde du rayonnement $\text{Cu}_{k\alpha}$. β est la largeur à mi-hauteur : elle représente la distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. Cette distance entre ces deux points est connue sous la nom de largeur à mi- hauteur et-elle noté aussi FWHM (Full of With at Hall Maximum).

Les effets de micro-contraintes proviennent des défauts de réseau, de l'inhomogénéité de composition dans les solutions solides et des contraintes extérieures qui produisent des déformations cristallines non uniformes. Il en résulte des variations de la moyenne des distances réticulaires d_{hkl} . La déformation induite dans les poudres en raison de l'imperfection et de la distorsion des cristaux a été calculée à l'aide de la formule :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{III.4})$$

A partir des équations III.4 et III.5, il a été confirmé que la largeur du pic de la taille des cristallites varie en $1/\cos \theta$ et la déformation varie en $\tan \theta$.

En supposant que les contributions de la taille des particules et de la déformation à l'élargissement de la raie sont indépendantes l'une de l'autre, la largeur de raie observée est simplement la somme des équations III.5 et III.6 :

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (\text{III.5})$$

Par réarrangement des deux parties de l'équation III.6, on aura :

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{III.6})$$

L'équation (III.7) ci-dessus est l'équation de W-H. Un graphique est tracé avec $4\sin\theta$ le long de l'axe des x et $\beta_{hkl} \cos\theta$ le long de l'axe des y pour les nanoparticules de Ti-Ni.

À partir de l'ajustement linéaire des données, la taille des cristallites est estimée à partir de l'ordonnée à l'origine, et la déformation ε , à partir de la pente de l'ajustement. On suppose que la déformation est uniforme dans toutes les directions cristallographiques, considérant ainsi la nature isotrope du cristal, où les propriétés sont indépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées.

Les techniques de traitement des diagrammes de diffraction X reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement, de modèles calculés, aux données observées, afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, taille des cristallites, micro déformations et fractions massiques, etc.). Il est donc nécessaire de passer par des affinements de profil pour déterminer leurs structures cristallines. Afin d'extraire l'élargissement de raie instrumentale $g(2\theta)$, Un échantillon standard en silicium est toujours préparé en parallèle avec les échantillons à analyser.

$$\beta = [\beta_{mesuré}^2 - \beta_{instrumental}^2]^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

L'élargissement des pics de diffraction observé sur le spectre du Si standard ($\beta_{instrumental}$) est alors seulement dû à l'appareillage (sans effet de la taille des grains ni des contraintes). Cet élargissement instrumental sera éliminé en premier lors de traitement des spectres par le logiciel HighScore Plus.

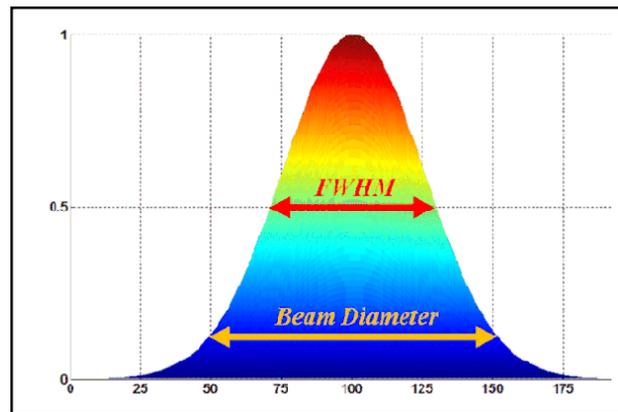


Figure III.6 Largeur à mi-hauteur β (FWHM) [24].

La valeur de la dureté Vickers HV est donnée par le rapport de la charge appliquée sur l'aire projetée de l'empreinte résiduelle. Elle est déduite des dimensions des diagonales de l'empreinte résiduelle produite sur la surface du matériau [30] selon l'équation (III.8) :

$$HV = 1 \times 10^3 \times \frac{P}{A_s} = 0.0018544 \times \frac{P}{d_v^2} \quad (\text{III.8})$$

Où P est la charge appliquée en N, A_s est l'aire réelle de la surface de l'empreinte en mm^2 , d_v est la moyenne de la longueur des diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte en mm.

III.6 Essais de micro-dureté Vickers

La dureté caractérise la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps dur. L'essai de dureté consiste à créer une empreinte sur une pièce par un pénétrateur soumis à une force déterminée. Cette force F (en Newton) est appliquée sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet 136° . Il faut maintenir la pression pendant 10 à 15 s.

Enfin On mesure les deux diagonales de l'empreinte, et on fait la moyenne des deux valeurs. La dureté Vickers est calculée selon la formule :

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (\text{III.9})$$

Où la charge P est exprimée en grammes-force et d la moyenne des diagonales en μm (on obtient ainsi des unités de dureté en $\text{gf}/\mu\text{m}^2$ bien que l'équivalent en kgf/mm^2 soit préféré. Dans la pratique, les valeurs sont indiquées sans préciser les unités. Il est généralement

admis que le retrait de la charge n'est pas suivi par un retour élastique ; un phénomène qui n'est pourtant pas à exclure et dont l'influence est très marquée dans certains cas.

Pour nos mesures, nous avons fait usage d'un micro-duromètre de marque Zwick/ZHV 10. Une charge de 500gf est appliquée, pendant 15 secondes avec un inventeur qui porte une pointe en diamant de forme pyramidale, à base carrée (figure III.7). Le micro-duromètre utilisé est doté d'un microscope optique en mode réflexion, qui permet de cibler la zone souhaitée, le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai. Le microduro-mètre est lié via la caméra CCD à un ordinateur, permettant à la fois l'acquisition de l'image et le calcul de la dureté Vickers par le biais du logiciel TestExpert®. Les micrographies sont obtenues par un grossissement de 200x.

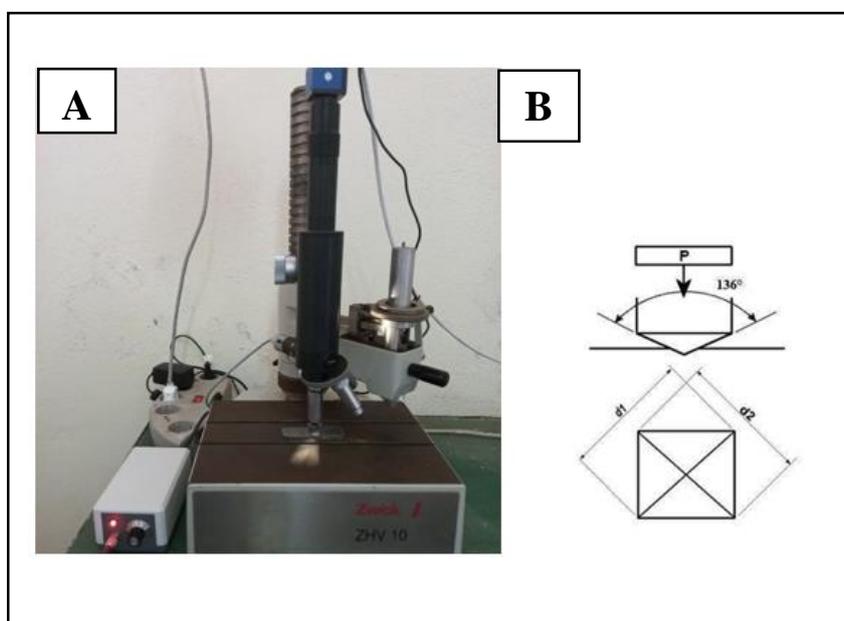


Figure III.7 [A] Machine micro-duromètre Vickers de marque Zwick / ZHV 10.

[B] Principe de l'indentation Vickers [25].

III.7 Conclusion

Les techniques utilisées durant notre expérimentation sont la diffraction des rayons X, le calcul des micro-contraintes, et l'observation macroscopique, et dans le but de déterminer les caractéristiques de notre alliage étudié.

Chapitre IV
Résultats et Discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux correspondant aux différentes techniques de caractérisation utilisées. Les résultats de la diffraction, le calcul de taille des cristallites et des microdéformations, la métallographie et la micro-dureté ; seront exposés et discutés à l'état brut, et après traitements thermiques.

IV.2 A l'état brut

IV.2.1 Observation métallographique

La morphologie de notre échantillon a été observée à l'aide d'un microscope métallographique, équipé d'une caméra CCD avec différents objectifs de grossissements. Les figures IV.1 et IV.2 nous montre la microstructure de l'échantillons ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) à l'état brut ; avant et après attaque chimique. On observe bien la germination des phases de forme de dendrites.

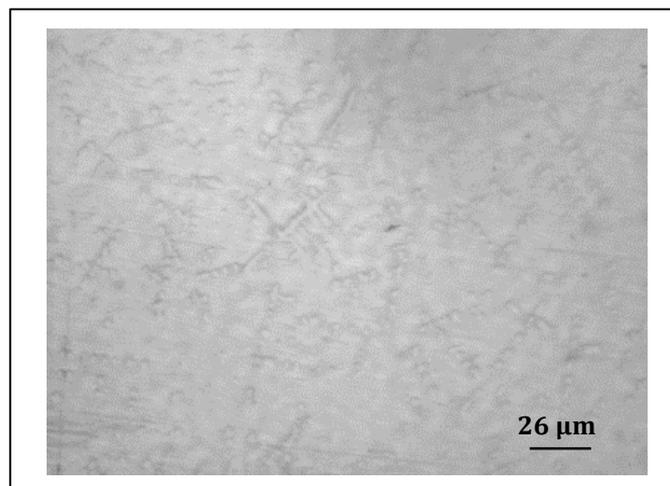


Figure IV.1 Structures métallographiques à l'état brut avant attaque chimique.

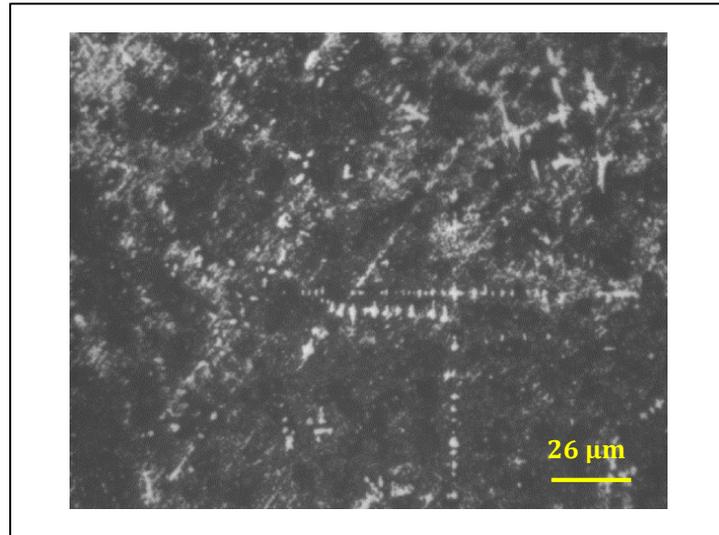


Figure IV.2 Structures métallographiques à l'état brut après attaque chimique.

IV.2.2 Diffraction des rayons X

La figure (IV.3) représente le spectre de diffraction de l'échantillon après élaboration ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$). Ce spectre nous donne l'intensité des pics en fonction de la position 2θ (l'angle de diffraction) des différentes phases constituantes de notre échantillon élaboré. Le pic le plus intense représente les phases « Ni Ti » et « Cu Ni Ti₂ » avec $\{hkl\}=212$ et a $41,91^\circ$ et $41,85$ respectivement. Les autres pics sont de même nature et moins intenses. Les autres phases en fines proportions sont : la phase Nickel « Ni » et la phase Titane « Ti », comme éléments de phases résiduelles non combinées.

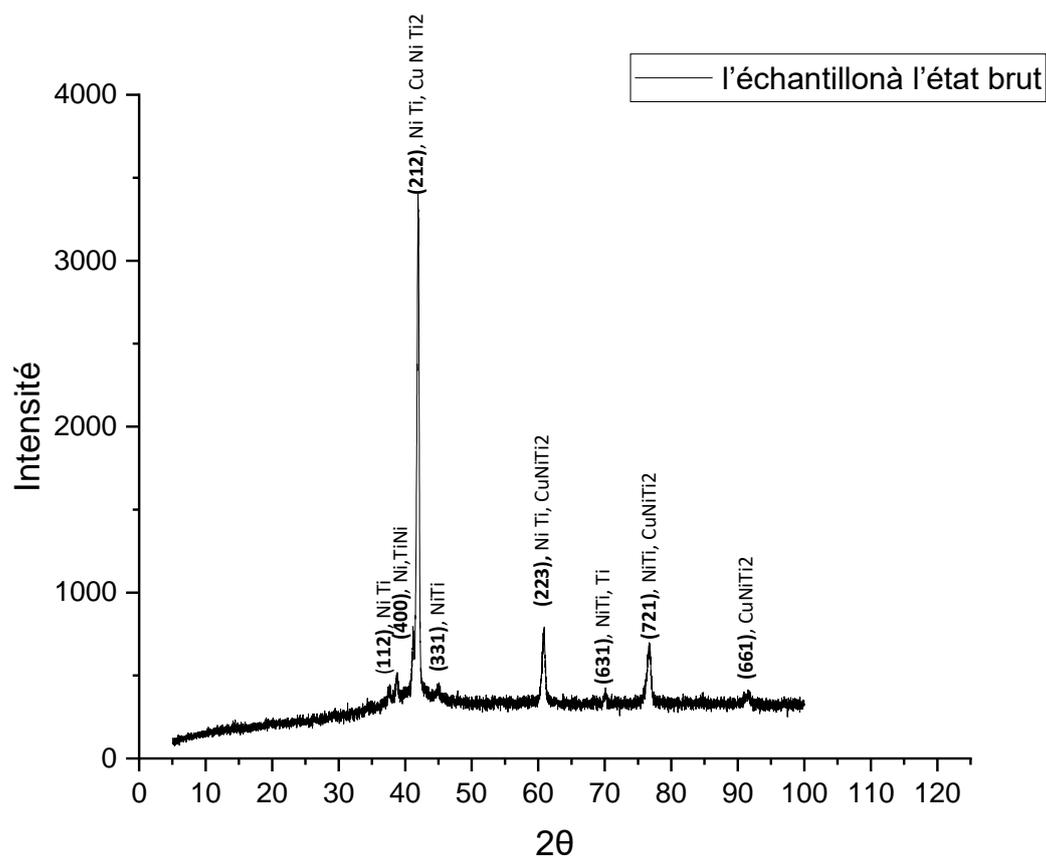


Figure IV.3 Spectre DRX pour l'échantillon à l'état brut.

IV.2.3 Taille des cristallites microdéformations

Les courbes illustrés sur les figure (IV.4, IV.10, et IV.17), représente le tracé de Williamson-Hall (W-H). La courbe représenté sur la figure IV.4 est tracée avec le $\sin \theta$ des pics de diffraction en abscisse, en fonction de $\beta \cos \theta$ dans la l'axe des ordonnées. L'ensemble des points sont représenté par une droite de régression $Y=ax+b$. A travers cette droite en remonte à la taille moyenne des cristallites qui est de $17[\text{Å}]$ et la microdéformation qui est de -4% . Cette courbe nous montre bien qu'on a des phases cristallines, ainsi que des micro-contraintes de compression (contraintes internes dues à l'effet de la super-trempe).

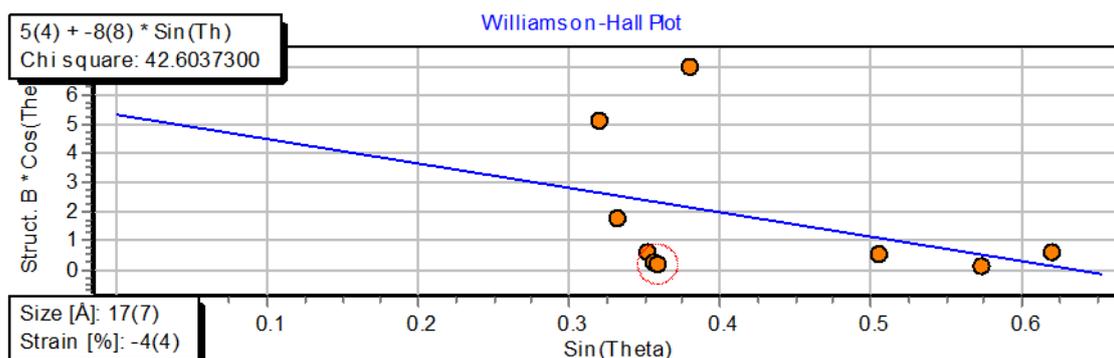


Figure IV.4 Courbe de Williamson-Hall (W-H) pour l'échantillon à l'état brut.

IV.2.4 La dureté

Pour les essais de dureté, on a utilisé un micro-duromètre assisté par ordinateur. Un profil de dureté a été établi, en rapportant les valeurs de dureté en fonction de la distance entre chaque empreinte (140 μm). La figure (IV.5) montre la variation de la micro-dureté Vickers le long de la surface d'échantillon à l'état brut. La courbe tracée nous donne presque une droite linéaire, dont la moyenne se situe entre les valeurs de dureté 464 et 476 HV, ce qui indique que l'échantillon est très homogène en termes de propriétés mécaniques.

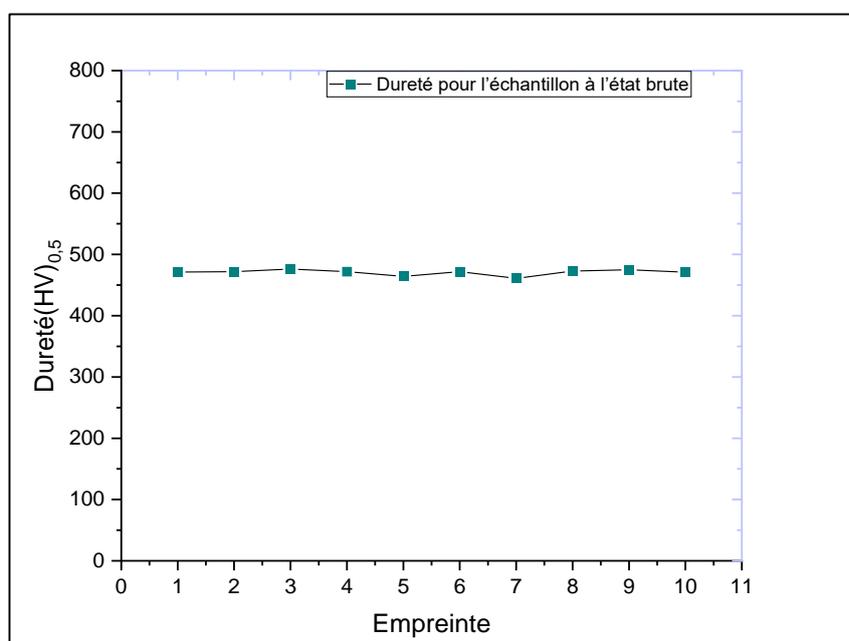


Figure IV.5 Profile de dureté Vickers d'échantillon à l'état brut.

La figure (IV.6) montre des empreintes de dureté Vickers effectuées sur la surface d'échantillon à l'état brut. On constate visuellement via l'observation à la microscopie optique, que les empreintes sont presque identiques de taille et de forme. Ce qui confirme l'homogénéité des propriétés mécaniques.

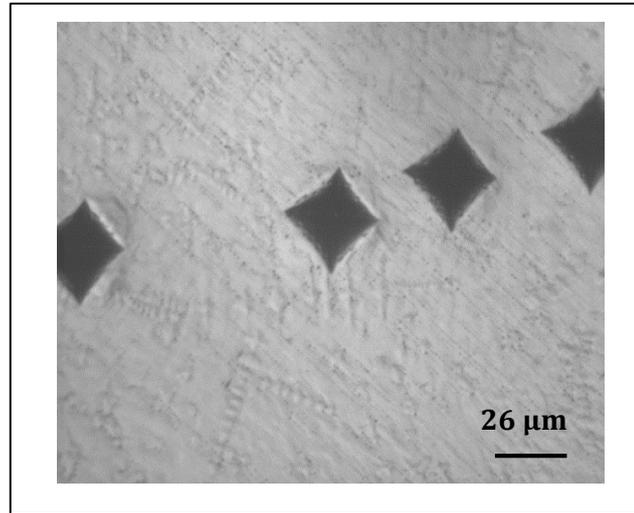


Figure IV.6 Les empreinte de dureté Vickers à l'état brut.

IV.3 Traitement thermique

Des traitements thermiques ont été effectués sur l'alliage élaboré Ti-Ni-Cu-Zr. Les traitements thermiques effectués ont pour objet d'améliorer les propriétés mécaniques et microstructurales, ainsi que de réduire les contraintes internes induites par le choc thermique résultant de la super-trempe. Deux températures de traitement ont été choisies, 650°C et 800°C, en utilisant un four à moufle de type Nabertherm®. Les figures (IV.7 et IV.14) présentent les cycles de traitement thermiques effectués.

IV.3.1 Traitement thermique à 650°C

La figure IV.7 représente un cycle de traitement thermique à 650°C. Il représente une montée en température jusqu'à 650°C pendant 90 minutes, suivi d'un palier de maintien à cette température pendant 30 minutes, puis un refroidissement à l'air libre.

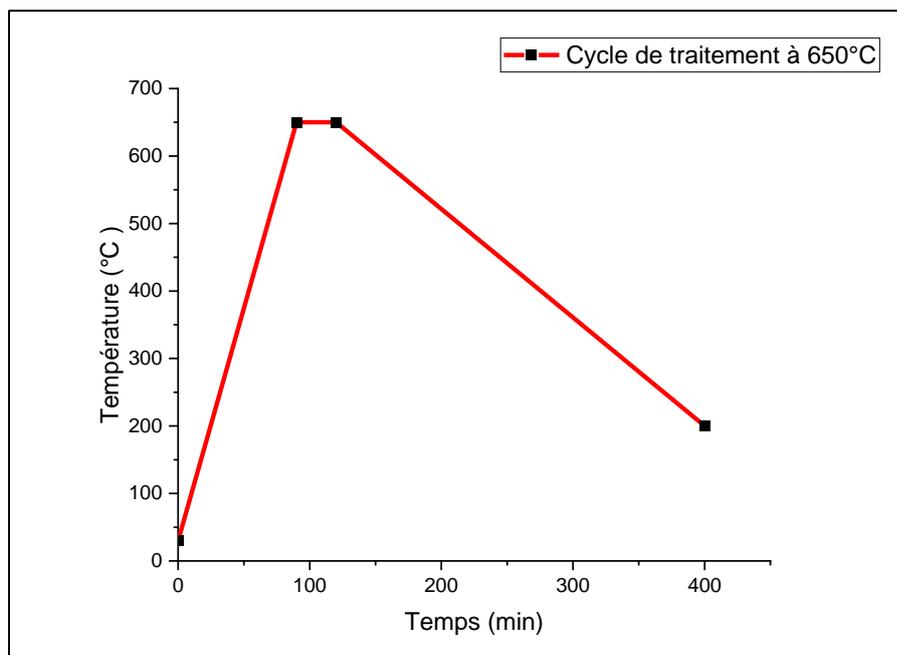


Figure IV.7 Courbe de traitement thermique à 650°C.

IV.3.1.1 Métallographique

La figure IV.8 nous montre la microstructure de l'échantillon ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) traité à 650°C. On observe bien la coalescence des dendrites formées, formant ainsi une phase blanche plus importante. Mais en remarque la présence de dendrites en faible proportions.

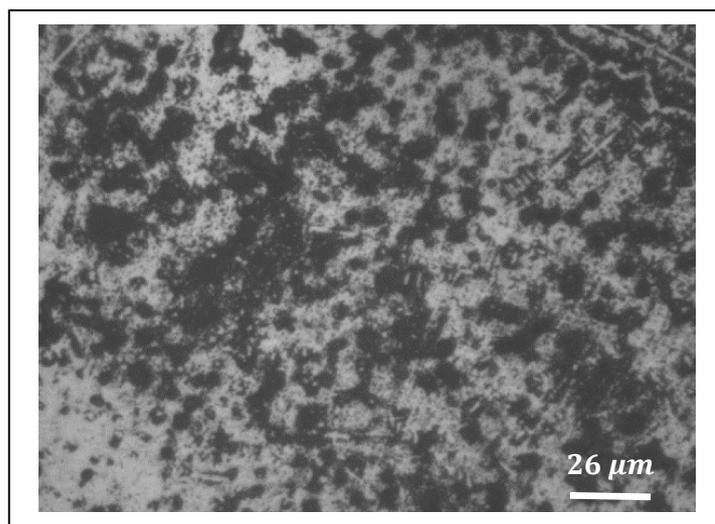


Figure IV.8 Structures métallographiques obtenues après attaque chimique pour l'échantillon traité à 650°C.

IV.3.1.2 Diffraction des rayons X

La figure (IV.9) représente le spectre de diffraction de l'échantillon élaboré après un traitement thermique à 650°C. Ce spectre nous donne l'intensité des pics en fonction de la position 2θ (l'angle de diffraction) des différentes phases constituantes de notre échantillon élaboré.

Le pic le plus intense représente un dédoublement des phases « Ni Ti » et « Cu Ni Ti₂ » ou niveaux de $2\theta = 41,94^\circ$ et $2\theta = 41,88^\circ$ respectivement. On constate bien la présence d'une nouvelle phase de recristallisation en faible proportion qui est « Ni₆ Zr₂ » ou niveaux de $2\theta = 19,32^\circ$.

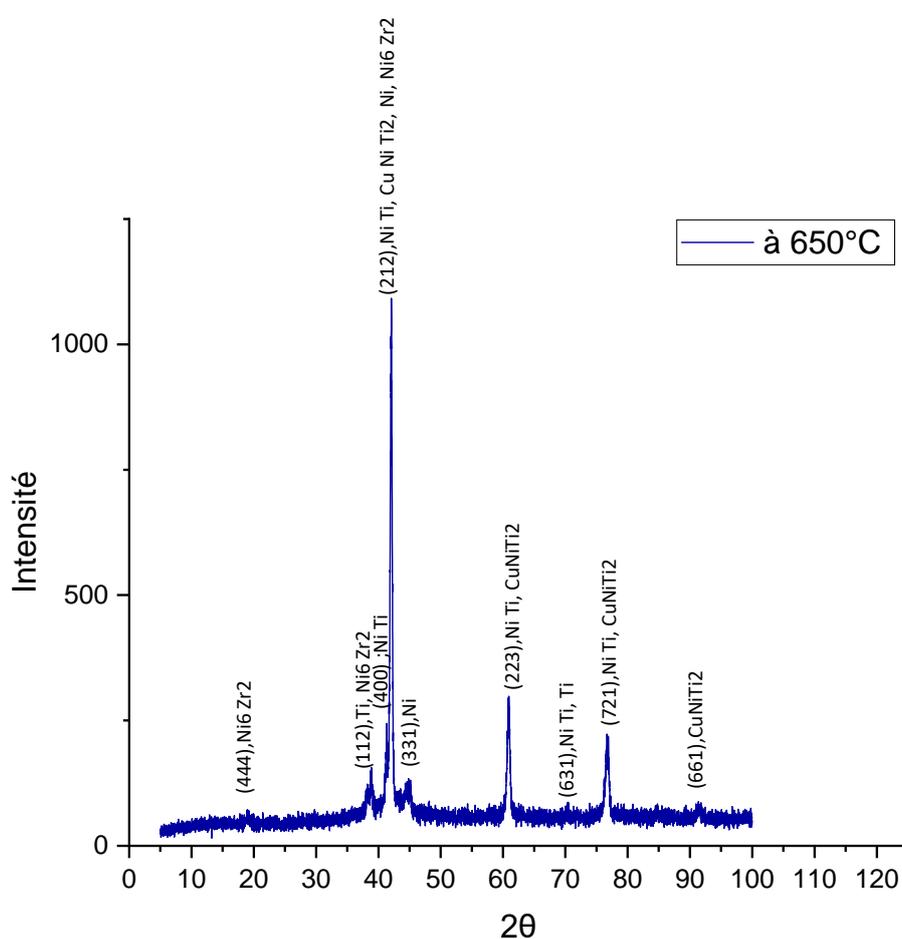


Figure IV.9 Spectre de diffraction après traitement thermique à 650°C.

IV.3.1.3 Taille des cristallites microdéformations

La figure IV.10 représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à $30[\text{Å}]$ et que la microdéformation est de -2%. Cette courbe

nous montre bien qu'on a des phases cristallines, ainsi que des micro-contraintes de compression.

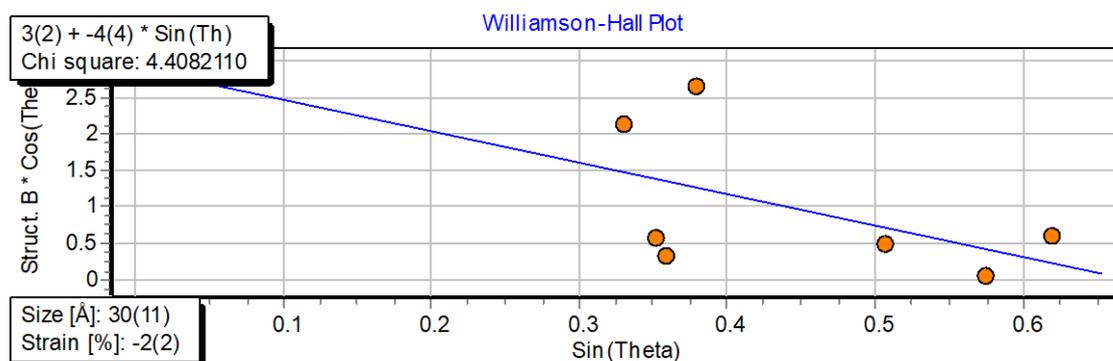


Figure IV.10 Courbe de Williamson-Hall (W-H) après traitement à 650°C.

IV.3.1.4 La dureté

La figure IV.11 montre la variation de la dureté Vickers le long de la surface d'échantillon après traitement à 650°C. La courbe tracée nous donne une droite linéaire, dont la moyenne se situe entre les valeurs de dureté 439 et 477 HV, ce qui indique que l'échantillon est très homogène.

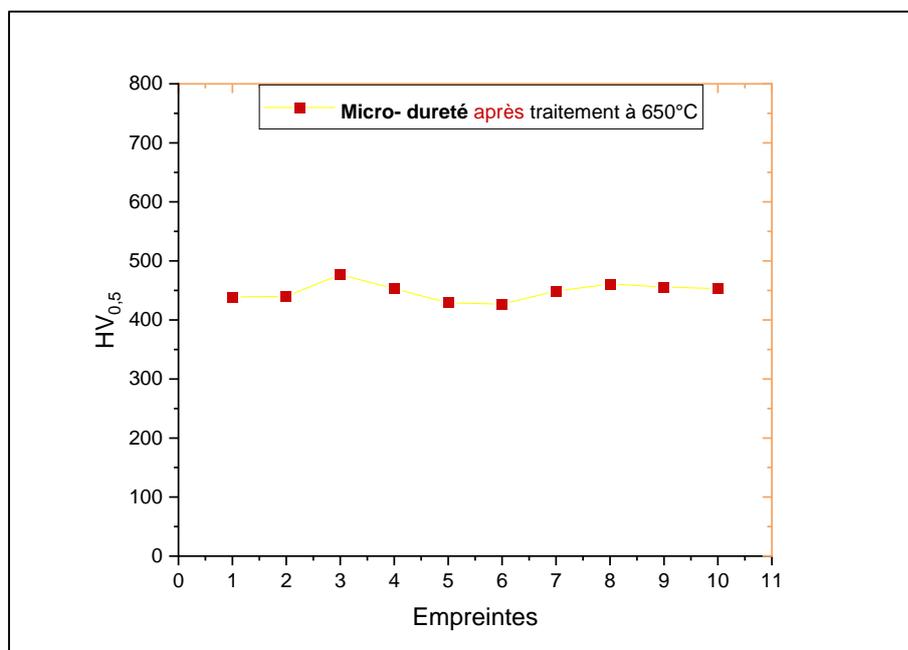


Figure IV.11 Profile de dureté Vickers après traitement à 650°C.

Les figures (V.12 et IV.13) montrent les empreintes d'indentation Vickers effectuées sur la surface d'échantillon traité à 650°C (Ti-Ni-Cu-Zr), obtenue avant et après attaque chimique. Nous observons des déformations aux alentours des empreintes mesurées (explique la rigidité de l'alliage).

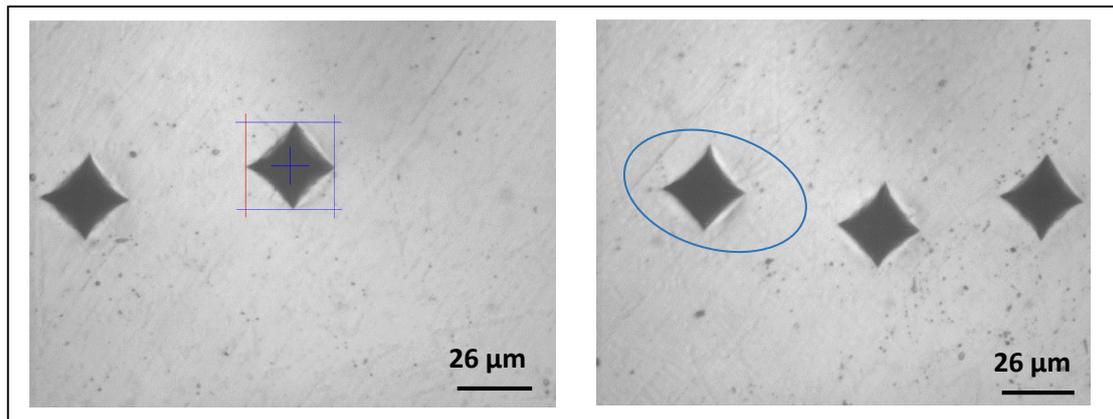


Figure IV.12 Empreinte de micro-dureté Vickers avant attaque chimique.

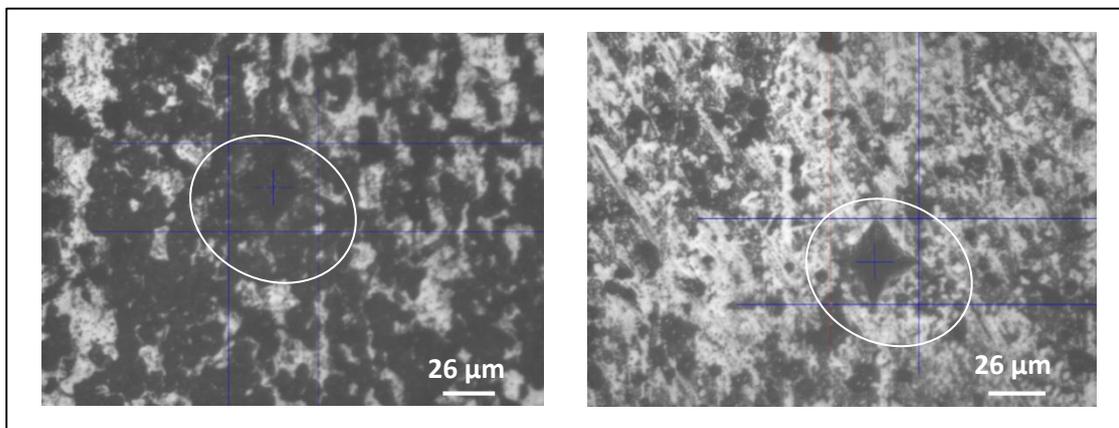


Figure IV.13 Empreinte de micro-dureté Vickers après attaque chimique.

IV.3.2 Traitement thermique à 800°C

La figure IV.14 représente un cycle de traitement thermique à 800°C. Il représente une montée en température jusqu'à 800°C pendant 120 minutes, puis un palier de maintien à cette température pendant 30 minutes, suivi d'un refroidissement à l'air libre.

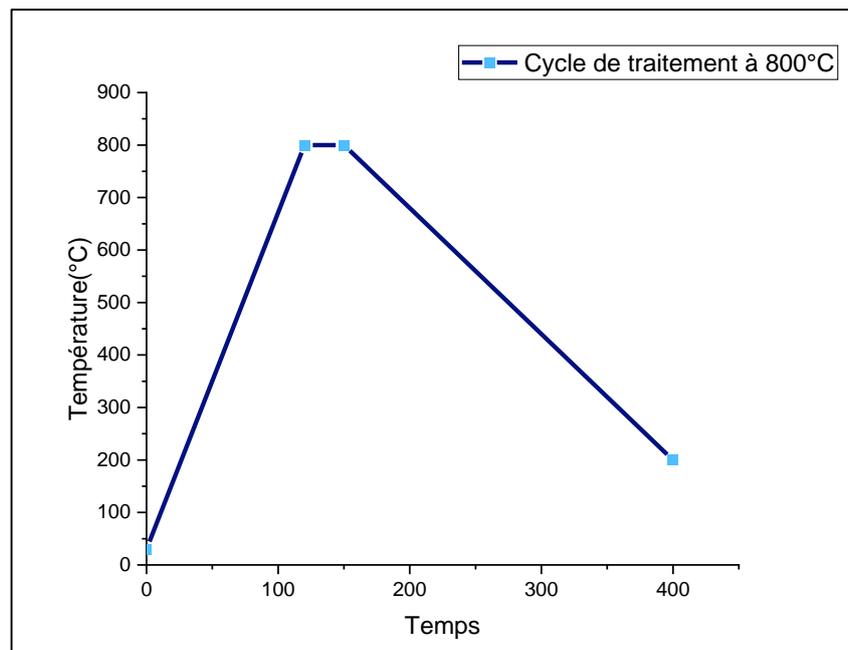


Figure IV.14 Courbe de traitement thermique à 800°C.

IV.3.2.1 La métallographie

La figure IV.15 nous montre la microstructure d'échantillons traité à 800°C ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$). Obtenu après attaque chimique. On observe bien la coalescence de la phase blanche formées, et en remarque aussi que cette dernière n'a pas réagi avec l'attaque chimique utilisé, via a sa grande résistance à la corrosion.

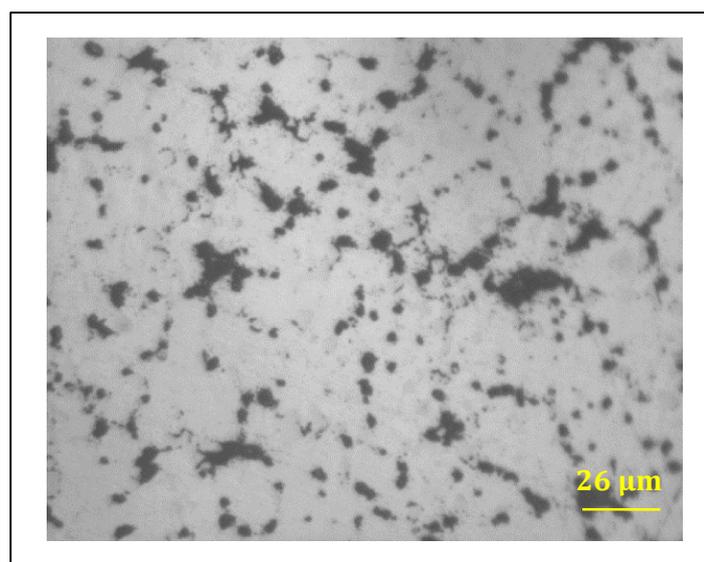


Figure IV.15 Observation métallographiques d'échantillon traité à 800°C obtenu après attaque chimique.

IV.3.2.2 Diffraction des rayons X

La figure (IV.16) représente le spectre de diffraction de l'échantillon élaboré après un traitement thermique à 800°C. Ce spectre nous donne l'intensité des pics en fonction de la position 2θ (l'angle de diffraction) des différentes phases constituantes de notre échantillon élaboré. Le pic le plus intense représente un dédoublement des phases « Ni Ti » et « Cu Ni Ti₂ ». On constate bien la présence d'une nouvelle phase nanométrique de recristallisation t « Ni₆ Zr₂ » avec (hkl)= 444 ou niveaux de $2\theta=19,32^\circ$, et l'évolution de la phase « NiTi » ou niveaux de $2\theta=38,56^\circ$.

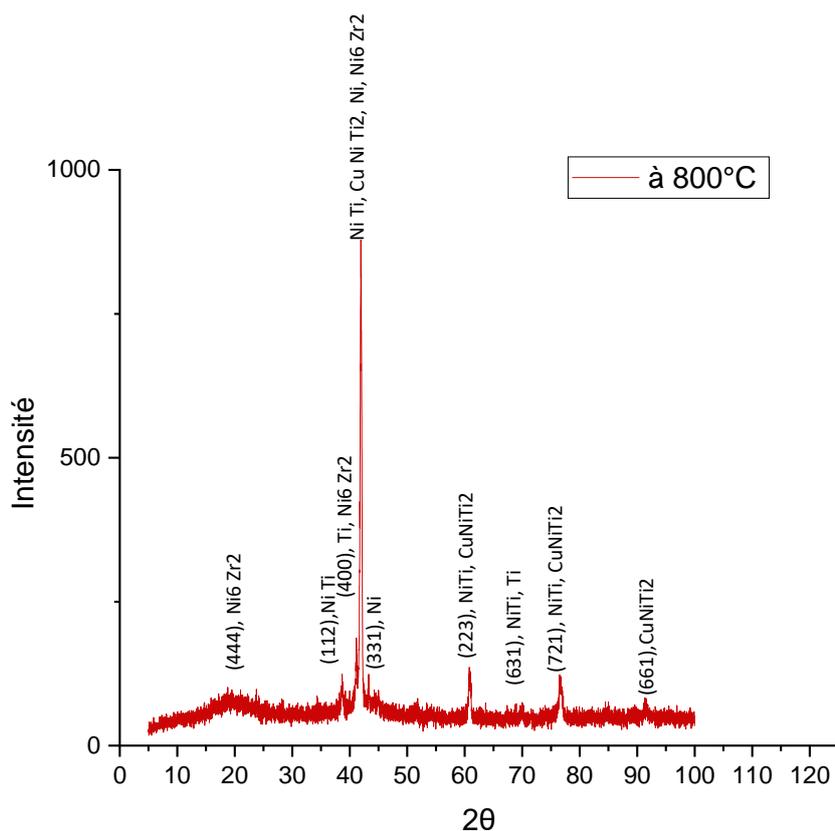


Figure IV.16 Spectre de diffraction après traitement thermique à 800°C.

IV.3.2.3 Taille des cristallites microdéformations

La figure IV.17 représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à $162[\text{Å}]$ et que la microdéformation est de -0.1% . Cette courbe nous montre bien une croissance des phases cristallines nanométriques, ainsi que diminution des micro-contraintes de compression.

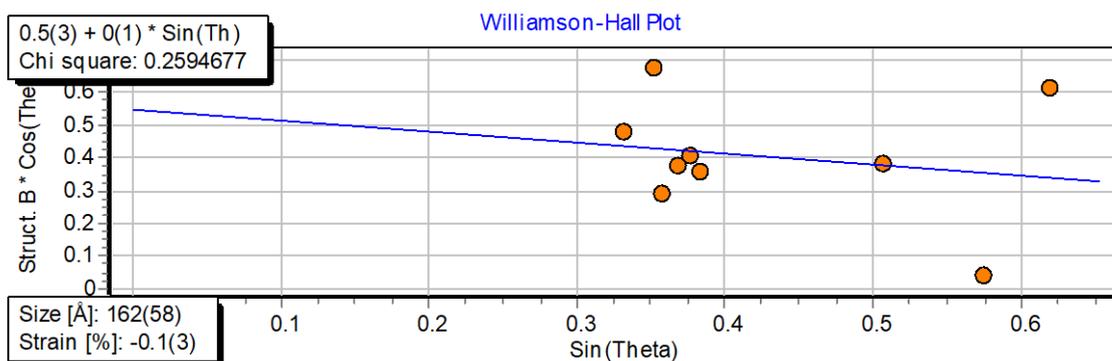


Figure IV.17 Courbe de Williamson-Hall (W-H) après traitement à 800°C.

IV.3.2.4 La dureté

La figure IV.18 montre la variation de la dureté Vickers le long de la surface d'échantillon après traitement à 800°C. La courbe tracée nous donne presque une droite linéaire, dont la moyenne se situe entre les valeurs de dureté 487 et 524 HV, vis la dureté a augmenté après traitement thermique, et très et homogène en terme de propriétés mécaniques.

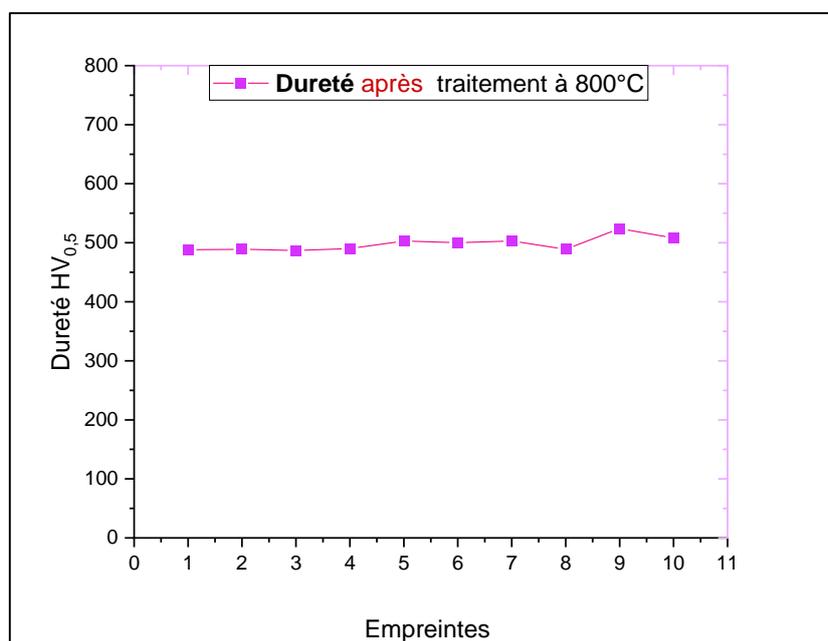


Figure IV.18 Profile de dureté Vickers après traitement à 800°C.

La figure IV.19 montre des empreintes de dureté Vickers effectuées sur la surface d'échantillon après traitement à 800°C. On constate visuellement via l'observation au

microscopie optique, une déformation ou alentour d’empreinte muserai ; via a la dureté du notre alliage ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$), on constate que ce dernier est très dur. Et ce qui confirme l’homogénéité des propriétés mécaniques.

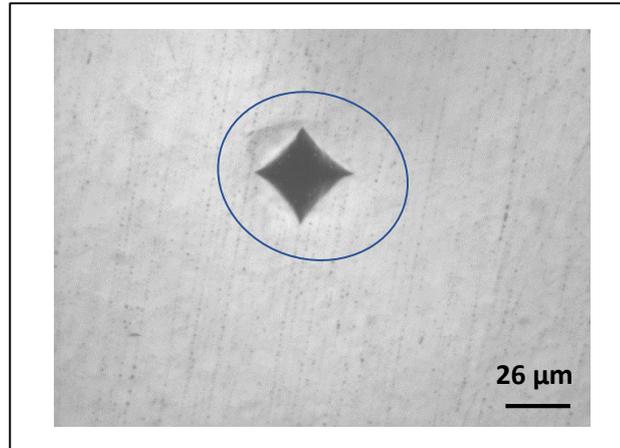


Figure IV.19 Empreinte de dureté Vickers après traitement à 800°C.

IV.4 Discussions des résultats généraux

La figure IV.20 est une super position des résultats des spectres effectués pour les échantillons après traitement thermique, d’après les résultats obtenus nous constatons que l’effet de maintien isotherme, a provoqué l’apparition d’une phase nouvelle phase nanométrique « Ni6 Zr2 » à 800°C à $2\theta=19,32^\circ$, ce qui peut être dû à l’effet de recristallisation (relaxations des contraintes).

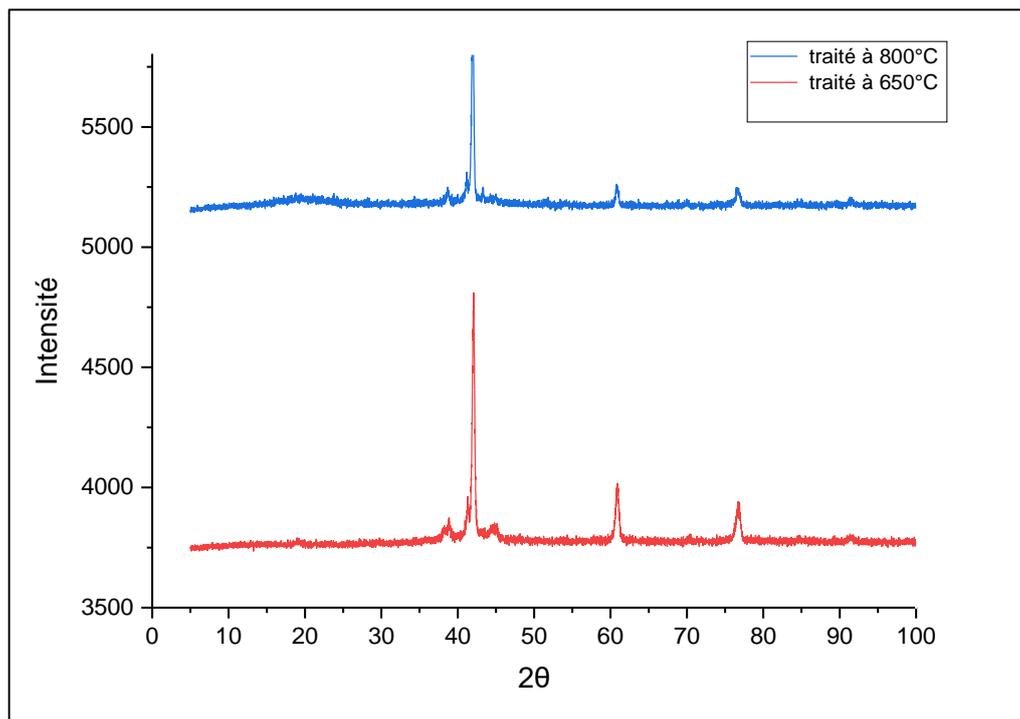


Figure IV.20 Superposition de Spectre DRX pour les échantillons après traitement.

Le tableau (IV.1) ci-dessus montre à travers des traces de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons à l'état brute et après traitement thermique ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$), que la taille des cristallite a augmenté avec la croissance de température, et les micro contrainst évolue inversement proportionnelle avec la température, cela montre que le traitement thermique effectués nous ont permis une croissance cristalline, et vu la formation des phase « Ni Ti » et « Cu Ni Ti₂ » et « Ni₆ Zr₂ », et autres phases en infinies proportions sont : la phase Nickel « Ni » et la phase Titane « Ti », comme phases résiduelles non combinées, ainsi qu'une relaxation des contrainte résiduelles du a la trempe super rapide effectués pour l'élaboration de notre alliage.

Tableau IV.1 Les résultats des micro-contraintes.

Echantillon	Taille des cristallites	Déformation
A l'état brut	17	-4
A 650°C	30	-2
A 800°C	162	-0,1

La figure IV.21 ci-dessus montre la métallographie obtenu pour les échantillons à l'état brute et après traitement thermique, on remarque qu'après traitement à 650°C la métallographie montre un début de coalescence de phase, en montant en température à 800°C, la microscopie a mis en évidence un réarrangement de la microstructure, donc elle a repris la structure normale.

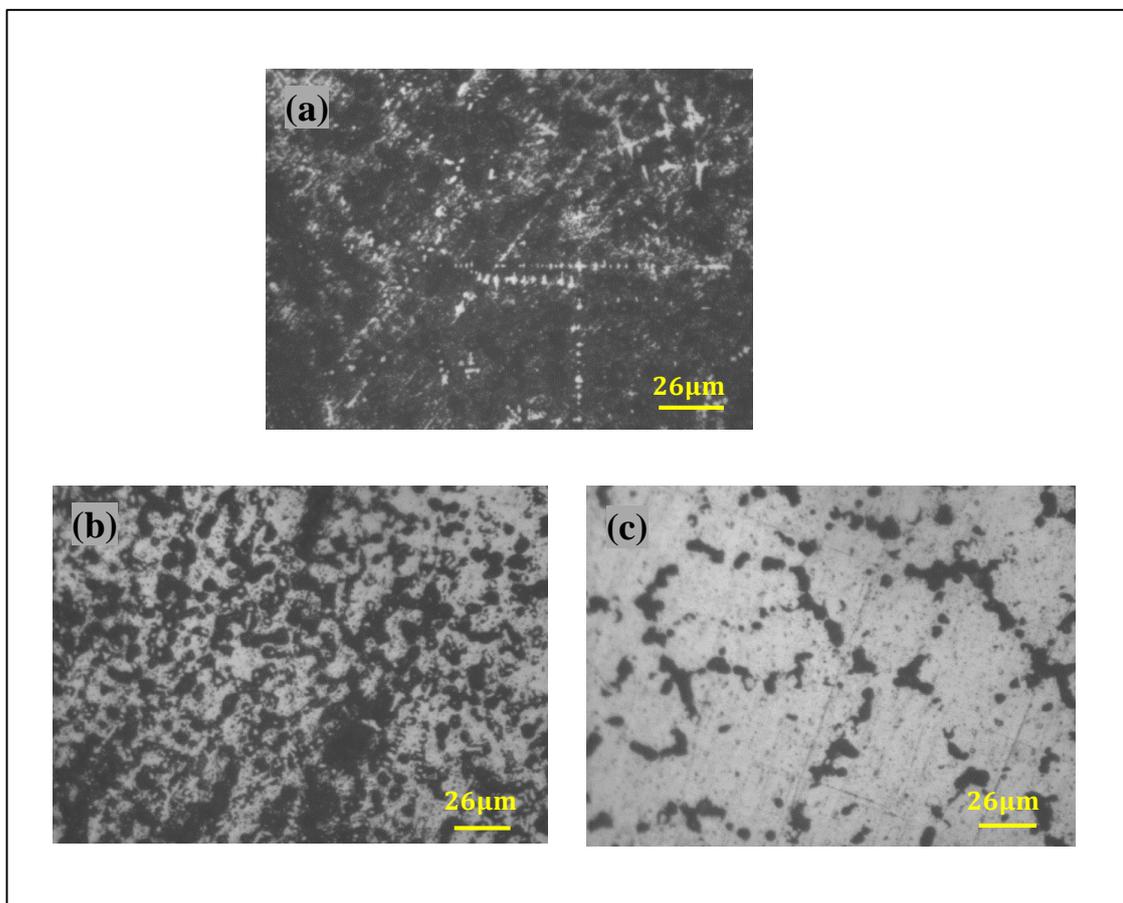


Figure IV.21 Structures métallographiques pour les trios échantillons ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$). a) Echantillon à l'état brute, b) Echantillon après traitement à 650°C. c) Echantillon après traitement à 800°C

La figure IV.18 est une superposition des profils de dureté Vickers pour les trios échantillons ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$), on remarque que l'échantillon à 800°C le plus dure. Du a la recristallisation vue dans Le tableau (IV.1), et a la nuisance d'une phase. Et la mise en solution de la dureté qui a augmenté dû à la naissance de cette dernière décrite dans les résultats de la diffraction.

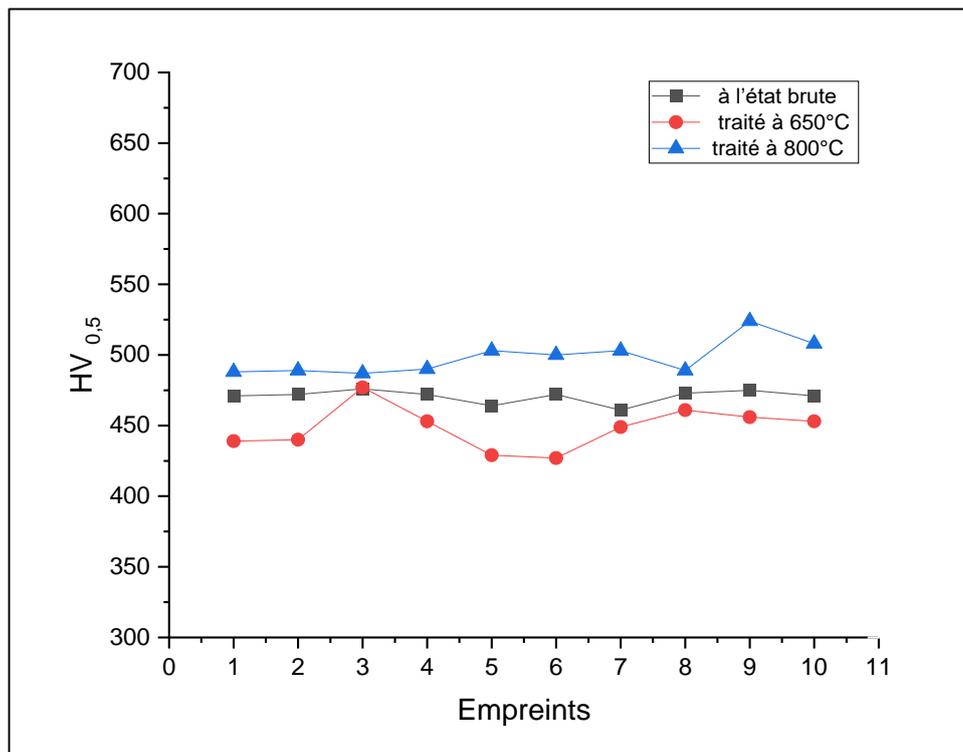


Figure IV.22 Superposition des profils de dureté Vickers pour les trios échantillons ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$).

IV.5 Conclusions

Enfin nous avons conclu qu'il y a une concordance des résultats de la diffraction des rayons X, et la microscopie optique, et qui confirme aussi les résultats de la dureté concernant les propriétés mécaniques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'élaboration et caractérisation d'une poudres métallique à base de Ti-Ni particulièrement sur l'alliages ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) en effet, nous avons élaboré et caractérisé le mélange. Afin de déterminé leur propriété mécanique, et microstructural. Pour cela en utilisant la technique de diffraction des rayons X (DRX), et déterminé les effets des traitements thermiques sur les propriété mécanique et microstructurale.

L'observation métallographique et l'analyse de diffraction des rayons X sur l'échantillon à l'état brut, montre bien la formations des petites dendrites, et une homogénéité de mélange élaboré. Après traitement thermique effectués à deux températures déférentes (à 650°C et à 800°C) les résultats obtenu sons résumé dans les paragraphes suivants :

Les résultats de la diffraction nous montrent l'effet de maintien isotherme, a provoqué l'apparition d'une nouvelle phase nanométrique « Ni₆ Zr₂ » à 800°C avec $2\theta=19,32^\circ$, ce qui peut être du a l'effet de recristallisation (relaxations des contraintes). Les autres pics sont de même nature et moins intenses, à savoir les phases « Ni Ti » et « Cu Ni Ti₂ » avec $2\theta=63^\circ$, et $2\theta=78^\circ$, respectivement. Les autres phases en fines proportions sont : la phase Nickel « Ni » et la phase Titane « Ti », comme éléments de phases résiduelles non combinées.

À travers les traces de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons à l'état brute et après traitement thermique, en constat que la taille des cristallites a augmenté avec la croissance de température, et les micros contraintes sont évolués inversement proportionnelle avec la température, cela montre que le traitement thermique effectue nous a permis une croissance cristalline, et la formation des phases.

Les résultats de la dureté nous montrent que l'échantillon traité à 800°C est le plus dure en terme de propriété mécanique, du a la recristallisation représenté dans Le tableau (IV.1). Et la dureté qui a augmenté dû à la naissance de phase décrite dans les résultats de la diffraction.

Enfin, on peut dire que dans l'alliages ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) élaborés et caractérisé dans notre travail, nous montre que le traitement thermique influe fortement sur les propriétés microstructurales, et les propriétés mécaniques.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de faire des expériences et des tests tribologiques approfondi, donc on peut ouvrir un grand axe de recherche, sur la résistance à la corrosion d'alliage ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$), et répondez sur la question suivante :

- L'alliage ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) est bon pour les milieux corrosifs ?

Bibliographie

Liste bibliographique

- [1] : MOUSSAOUI, Kamel. *Influence de l'usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane. Thèse de doctorat 2013. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier). Unité de recherche : Institut Clément Ader. Université Toulouse. Pages de 1 à 20.*
- [2] : Glenn Orveillon. *Thèse de doctorat. Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport. 2008. université de bordeaux. disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00374470>. Page 3-4-5-7-8.*
- [3] : MEREIB, Diaa. *Fabrication et caractérisation des matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V. Thèse de doctorat 2018. École de doctorat des sciences chimique. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01792897>. page 37-50.*
- [4] : BLAIZOT Jérôme. *Thèse de doctorat. Etude de l'influence des procédés de fabrication sur les propriétés mécaniques des alliages de Nickel. 2015. École doctorale ED 162 : université de Lyon. <http://theses.insalyon.fr/publication/2016LYSEI024/these.pdf>. Page 4-5-6.*
- [5] : Lorène, Héraud. *Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype. Thèse de doctorat 2016. L'institut National des Sciences Appliquées de Rennes. Disponible sur : HAL Id: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02048049>. Page 17-18.*
- [6] : William, Callister, Jr. *Modulo Editeur, 2001 233, av. vol 5. Dunbar. Science et génie des matériaux. ISBN 2-89113-678-X. Mont-Royal(Québec). Chapitre 12. Page 43-45-330.*
- [7] : BAUDARD, Benoît REVIL. *Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid. Thèse de doctorat 2010. L'École nationale supérieure des mines de Paris Spécialité « Mécanique Numérique » : Ecole doctorale n°364 : Sciences fondamentales et appliquées. Disponible sur : HAL Id : [pastel-00526029](https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00526029) <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00526029>. Page 9-21.*
- [8] : NDAYISHIMIYE, Arnaud. *Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique. Thèse de doctorat 2017. L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX. Disponible sur : HAL Id: [tel-01910467](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01910467) <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01910467>. Page 19-32-36.*
- [9] : POUZET, Sébastien. *Fabrication additive de composites à matrice titane par fusion laser de poudre projetée. Thèse de doctorat 2015. L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers :*

*Spécialité Génie Mécanique & Matériaux. Disponible sur: HAL Id : tel-01315553
<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01315553>. Page 30-34.*

[10] : Hamza, Jabir. *Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements. Thèse de doctorat 2019. L'institut National des Sciences Appliquées de Rennes. Disponible sur : HAL Id: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02048049>. Page 7- 28.*

[11] : Bastien, Lange. *Artikel 2015. Olivier Pourret et Michel Pierre-Faucon. Unité HydrISE, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais. <https://aenv.fr/DI809>. Page 20.*

[12] : OLMOS NAVARRETE, Luis Rafael L. *Thèse de doctorat 2009, l'école Doctorale « Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP2) ». Discipline sur HAL Id : tel-00521859 <https://tel.archives>. Page 33.*

[13] : German, R. M. (1996). *Sintering theory and practice : A Wiley-Interscience Publication*

[14] : CHLIQUE. Christophe. *Des Matériaux 2011. 3^e éd, vol736. Preses internationale POLYTECHNIQUE. Page 21.*

[15] : *Développement et conseil, 2004. Etude prospective sur les nanomatériaux. Pour le compte du MINEFI / DIGITIP / SIMAP, Synthèse. Dominique CARLAC'H Yves HEMERY. La Direction Générale de l'Industrie, des Technologies de l'Information et des Postes.*

[16] : CATALOGUE 2021, *Adresse de correspondance CTIF : 44, avenue de la Division Leclerc 92318 SEVRES Cedex SIRET : 77568694200027. Certifié ISO 9001 version 2015.*

[17] : Claude Ostiguy Maximilien Debia Brigitte Roberge André Dufresne. *Nanomatériaux Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail. 2^e édition. Bibliothèque et Archives nationales du Québec 2014 : Université de Montréal. Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail.*

[18] : Eric Gaffet ,2011. *Nanomatériaux : Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr : Nanomaterials Research Group, UMR CNRS 5060, Site de Sévenans (UTBM), 90010 Belfort cedex, France.*

[19] : MICHAËL STE-MARIE. *Étude et modélisation du frittage de pièce moulées par injection poudres métallique d'acier inoxydable et de superalliage de Nickel thèse de doctorat 2009. Département de génie mécanique : école de Polytechnique Montréal. Page 22-45-88.*

[20] : MALINGE M, Antoine A. *Etude de frittage de poudre carbure de silicium de taille nanométrique. Thèse de doctorat 2011. L'université de Bordeaux 1. Page 33.*

-
- [21] : ZOUAGHI, Ala. *Etude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L : Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale*. Thèse de doctorat 2013. L'École nationale supérieure des mines de Paris Mécanique Numérique. Disponible sur : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00823612>. Pages 11.
- [22] : Sébastien, GRAVIER. *Thèse de doctorat. Comportement mécanique des verres métalliques massifs - effet d'une cristallisation partielle*. 2006. université de Grenoble. disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00124650>. Page 2.
- [23] : CHLIQUE, Christophe. *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive*. Thèse de doctorat 2012. Université de Rennes, sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne. Disponible sur : HAL Id : tel 00678255, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00678255>. Page 243.
- [24] : Bouhali Amira. " *Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium*". Mémoire magister, Université Mentouri de Constantine, 2005.
- [25] : Lutjering, G. and Williams, J. C. (2003). *Titanium*. Springer, Berlin, New-York.
- [26] : PALACIO ESPINOSA, Claudia Constanza. *Étude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection thermique : Mise au point d'une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation*. Thèse e doctorat 2016, université de Limoges. Page 43-46.
- [27] : AMÉLIO, Sandrine. *Évaluation microstructural d'un alliage a base Ti Al. Solution mécanique par compression dynamique stabilité thermique*. Thèse de doctorat, 2005. Institut National Polytechnique de Lorraine : université de lorraine. Disponible sur : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr. Pages 3-8.
- [28] : BEKHBEKH, Souhila. *Mémoire fin étude 2012. Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique*. Université Mentouri Constantine. Page 8-12.
- [29] : D. Bouvard et G. Cizeron « *La métallurgie de poudre* », N° 270, volume 25, 1994.
- [30] : Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER ,2014. *La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques*. Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS info@bcrc.be. Page 22.

-
- [31] : Jean-paul Bailon, Jean Dorlot. 2009. *Des matériaux (3eme edition, volum)*. Page 22-23-474.
- [32] : J. R. White, *Polymer Testing*, vol 4, p165 (1984). Page 33-34.
- [33]: MARTIN, JOANNIE. *Développement d'une méthode d'analyse qualitative de quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X combinée à la méthode rietveld. Mémoire de la maîtrise en chimie 2012. Université de Québec à Montréal. Page 136.*
- [34] : Mickael, Rancic. *Etude des mécanismes de déformation et de transformations métallurgiques en sous couche et sur la surface usinée lors du tournage du Ti-6Al-4V avec un outil en carbure cémenté WC-Co non revêtu. Corrélation de l'intégrité matière par la surveillance de l'opération et la compréhension des mécanismes d'endommagement de l'outil. Thèse de doctorat 2012. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité " Génie Mécanique ". Arts et Métiers Paris Tech - Centre de Cluny Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés. Page 14-38.*
- [35] : MOKRED, Amina. *Modélisation de la consolidation à froid des poudres métalliques et céramiques. Mémoires Master en Physique 2016. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Page 73.*
- [36] : Nobel Media AB (2016). *The Nobel Prize in Chemistry 2016 – Popular Information. Nobel Prize website. <http://www.nobelprize.org>. Page 6.*
- [37] : NOGIER, Fabien, 2017-2018. *Influence des colonies Widmanstätten durant la coupe orthogonale des alliages de titane biphasés α/β traités transus- β . Rapport de projet de fin d'étude. Pages 5-18*
- [38] : Pierre, Gravereau. *Thèse de doctorat 2012. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. Université Bordeaux 1. <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294>. Page 80-200.*
- [39] : RAPIN, Jean-Philippe. *Synthèse et étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites calciques hydratés de formule $[Ca_2M(OH)_6] \cdot nH_2O$ avec $X = Cl, Br, I, ClO_4, I_2, CrO_4$ et SO_4 et $M = Al$ et Fe . Thèse de doctorat 2001. L'université Henri Poincaré, Nancy 1. Page 185.*

[40] : Sebastian, Wroński. *Thèse de doctorat. Etude des micro-contraintes dans les matériaux texturés hétérogènes par diffraction et modèles de comportement*. 2007. École doctorale n°432 : Science de Métiers de l'Ingénieur. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003210>. Page 67-119.

[41] : TAHRI, sarah. *Vers une meilleure compréhension de la cristallisation en solution de polymorphes : Étude expérimentale et modélisation par bilan de population et par équations cinétiques*. Thèse de doctorat 2016. L'Université Claude Bernard Lyon 1 et l'Université Mohammed V de Rabat Disponible sur HAL Id : tel-01417545 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01417545>. Page 77.

[42] : Titane, A. (2012). *Association Titane - The French Titanium*.

Résumé

Des poudres métalliques ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) ont été élaborées par la métallurgie des poudres, ensuite ont été caractérisées. Afin de déterminer leur propriété mécanique, et microstructural. Pour cela en utilisant la technique de diffraction des rayons X (DRX), et déterminé les effets des traitements thermiques sur les propriétés mécanique et microstructurale. En comparant les résultats avant et après traitement thermique. Les spectres de DRX révélés d'une formation d'une phase nanométrique (Ni_6Zr_2), et d'autres phases à base (Ni Ti , Cu Ni Ti_2 , Ni , Ni_6Zr_2). L'observation microscopique des deux échantillons montre une formation de particules dendritique, est ces révolus en montant en température, explique les résultats de la diffraction. Les résultats des micros contraintes représentent une augmentation des tailles des cristallites. La micro-dureté Vickers nous a confirmé que l'alliage élaboré il port une grande dureté, due à la phase naissante et ou relaxations des contraintes.

Mots clés : Alliages $\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$, Ni Ti , Cu Ni Ti_2 , Ni , Ni_6Zr_2 ; taille nanométriques; Diffraction des rayons X (DRX); la recristallisations; dendrites; micro-dureté.

Abstract

Metal powders ($\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$) were prepared by powder metallurgy and then characterised. In order to determine their mechanical and microstructural properties. For this purpose, using the X-ray diffraction (XRD) technique, the effects of heat treatment on the mechanical and microstructural properties were determined. By comparing the results before and after heat treatment. The XRD spectra revealed a nanoscale phase (Ni_6Zr_2), and a base phase (Ni Ti , Cu Ni Ti_2 , Ni , Ni_6Zr_2). Microscopic observation of both samples shows a dendritic particle formation, which is reversed by increasing temperature, explains the diffraction results. The micro-stress results represent an increase in crystallite size. The Vickers microhardness confirmed that the alloy has a high hardness due to the incipient phase and stress relaxation.

Keywords: $\text{Ti}_{37,22}\text{Ni}_{45,6}\text{Zr}_{10,13}\text{Cu}_{7,05}$, Ni Ti , Cu Ni Ti_2 , Ni , Ni_6Zr_2 alloys; Nanometric powders; X-ray diffraction (XRD); recrystallizations; dendrites; micro-hardness.

