

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE MAGNÉTIQUE DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME DE TYPE HEUSLER Ni-Mn-Sn-X (X= Pd, Cu)

Asma Wederni

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:
<http://hdl.handle.net/10803/673935>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



THÈSE DOCTORALE

Synthèse, caractérisation et étude magnétique des alliages à mémoire de forme de type Heusler Ni-Mn-Sn-X (X= Pd, Cu)

Asma Wederni

2021

Asma

Mohamed Khitouni

[Signature]



THÈSE DOCTORALE

Synthèse, caractérisation et étude magnétique des alliages à mémoire de forme de type Heusler Ni-Mn-Sn-X (X= Pd, Cu)

Asma Wederni

2021

**Programme de Doctorat en Tecnologia :
Universitat de Girona
Programme de Doctorat en Chimie : Université
de Sfax**

Supervisé par :

**Pr. Juan José Suñol
Pr. Mohamed Khitouni**

Rapport soumis pour postuler à un doctorat de l'Université de Gérone et de l'Université de Sfax

Dédicaces

En témoignage de gratitude et de fidélité, Je dédie ce mémoire à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis depuis ma naissance et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Ce travail n'est que l'aboutissement de vos prières, vos encouragements et votre soutien incessant. Je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir
Que Dieu le tout puissant vous garde et vous préserve bonne santé, heureuse et longue vie. je t'aime maman.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. ; Merci pour les valeurs nobles et le soutien permanent. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Que Dieu le tout puissant vous préserve, vous accorde santé et bonheur et vous protège de tout mal. je t'aime papa.

Mon petit frère Ahmed, mon rayon de soleil, ma plus grande source de bonheur, j'espère que la vie te réserve le meilleur. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

Tous les membres de ma famille, petits et grands pour toute l'affection qu'ils m'ont donnée et pour leurs précieux encouragements.

Mes amis, en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Wederni Asma

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Matériaux et Thermodynamique de l'Ecole Polytechnique Supérieure de l'université de Girona, en collaboration avec le laboratoire de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de Sfax de l'université de Sfax.

Premièrement, je remercie **Dieu** le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Mes remerciements les plus profondes seront destinés à mes directeurs de thèse, Monsieur **Juan José SUÑOL** et Monsieur **Mohamed KHITOUNI** pour avoir accepté d'assurer la direction et le suivi de cette thèse. Je souhaite également les remercier pour leurs conseils précieux, ainsi que pour avoir partagé leurs connaissances théoriques et pratiques.

J'adresse mes vifs remerciements aux services de recherche technique de l'Université de Gérone, pour les services fournis.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur **Eloi PINEDA** Professeur à l'université polytechnique de Catalogne, pour m'avoir accueilli dans le groupe de caractérisation des matériaux et pour son soutien scientifique et humain tout au long de ce travail. Qu'il trouve dans ces peux d'expressions tout mon respect.

Je tiens à exprimer mon entière reconnaissance à Madame **Safia ALLEG** Professeur à l'université de Badji Mokhtar en Algérie pour m'avoir accueilli parmi ses doctorants dans le laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des solides (LM2S), ainsi que son enrichissement scientifique et humain et son soutien tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Service Général de Recherche (SGIker) de l'Université du Pays Basque San Sébastien pour m'avoir bien accueilli parmi eux, ainsi que Monsieur **Mihail IPATOV** pour le soutien et la collaboration dans toutes les analyses magnétiques.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Lluisa ESCODA** Professeur à l'université de Girona, pour son aide, sa collaboration et ses remarques précieuses au cours de la préparation de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous mes enseignants durant les années d'étude pour l'aide et la compréhension qu'ils m'ont apporté. Je tenais à les en remercier sincèrement.

Finalement, ma reconnaissance va par-dessus tout à mes parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu tant financièrement que moralement durant mes études. J'ai toujours voulu qu'ils soient fiers de moi.

Liste des publications dérivées de la thèse

1. Wederni, A. Ipatov, M. Pineda, E. Suñol, J.-J. Escoda, L. González, J.M. Alleg, S. Khitouni, M.Žuberek, R. Chumak, O. et al. Magnetic properties, martensitic and magnetostructural transformations of ferromagnetic Ni–Mn–Sn–Cu shape memory alloys. *Appl. Phys. A* **2020**, *126*, 320, doi:10.1007/s00339-020-03489-3.
2. Wederni, A. Ipatov, M.Pineda, E.Escoda, L. González, J.-M. Khitouni, M. Suñol, J.-J. Martensitic Transformation, Thermal Analysis and Magnetocaloric Properties of Ni-Mn-Sn-Pd Alloys. *Processes* **2020**, *8*, 1582, doi:10.3390/pr8121582.

Listes des abréviations

AMF : Alliages à mémoire de forme

e/a : Pourcentage atomique d'électrons de valence

MFM : effet mémoire de forme magnétique

EMC : effet magnéto-calorique

ΔT_{ad} : changement de température adiabatique

ΔS_M : changement d'entropie magnétique

H : champ magnétique

T : température

M : magnétisation

MT : température de transformation martensitique

RM : réfrigération magnétique

RCP : la puissance de refroidissement

DRX : diffraction des rayons X

DSC : Analyse différentielle calorimétrique

MEB : microscope électronique à balayage

EDS : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

M_s : température de début de la martensite

M_f : température de fin de la martensite

A_s : température de début de l'austénite

A_f : température de fin de l'austénite

T_0 : température d'équilibre thermodynamique austénite-martensite

ZFC : Chauffage avec pré-refroidissement sans champ magnétique (Zero Field Cooling)

FC : Refroidissement par champ magnétique (Field cooling)

FH : Chauffage sous champ magnétique (Field Heating)

T_c^A : température de curie de la phase austénite

T_c^M : température de curie de la phase martensite

h, k, l : indices de Miller

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$: paramètres de mailles

$\Delta H, \Delta S$ et ΔG_{diss} : paramètres thermodynamiques changement d'enthalpie, d'entropie et d'énergie dissipé dans une réaction.

Sommaire

CHAPITRE I

Introduction générale et étude Bibliographique

| | |
|--|-----------|
| I. Introduction générale..... | 1 |
| II. Objectifs | 4 |
| III. Généralités | 5 |
| <i>III.1. Définition d'un alliage à mémoire de forme</i> | <i>5</i> |
| <i>III.2. Historique des alliages à mémoire de forme.....</i> | <i>6</i> |
| IV. Alliages Heusler..... | 7 |
| <i>IV.1. Alliages Heusler quaternaires :</i> | <i>9</i> |
| V. Propriétés structurales des matériaux de type Ni-Mn-X | 10 |
| <i>V.1. Déf de la Transformation martensitique :.....</i> | <i>10</i> |
| <i>V.2. Transition de phase :.....</i> | <i>11</i> |
| <i>V.3. Différents aspects de la transformation martensitique</i> | <i>11</i> |
| V.3.1. Aspect géométrique | 11 |
| V.3.2. Aspect cristallographique | 13 |
| V.3.3. Aspect thermique | 14 |
| V.3.4. Aspect thermodynamique | 15 |
| V.3.5. Aspect Cinétique..... | 16 |
| VI. Les différents types de transformation martensitique :..... | 17 |
| <i>VI.1. Effet de la composition sur la température de transformation</i> | <i>18</i> |
| <i>VI.2. Propriétés thermoélastiques des AMF</i> | <i>19</i> |
| VI.2.1. L'effet mémoire simple sens | 19 |
| VI.2.2. Effet mémoire de forme double sens..... | 20 |
| VI.2.3. Effet super-élastique | 21 |
| VI.2.4. Effet mémoire de forme par application d'une contrainte ou d'un champ magnétique | 22 |
| VI.2.5. L'effet amortissant..... | 24 |

| | |
|---|-----------|
| VII. Propriétés induites par l'application d'un champ magnétique..... | 25 |
| <i>VII.1. Différence d'états magnétiques.....</i> | <i>25</i> |
| <i>VII.2. L'effet magnétocalorique (EMC) et la réfrigération magnétique.....</i> | <i>26</i> |
| VII.2.1. La réfrigération magnétique | 27 |
| VII.2.2. Effet magnétocalorique direct et inverse | 28 |
| VIII. Les alliages à mémoire de forme de type Heusler Ni-Mn-Sn | 30 |
| <i>VIII.1. Structure cristallographique des différentes phases.....</i> | <i>30</i> |
| VIII.1. La phase austénite | 30 |
| VIII.1.2. La phase martensite | 31 |
| IX. Les applications industrielles des alliages à mémoire de forme AMF | 33 |
| <i>IX.1. Applications biomédicales.....</i> | <i>33</i> |
| <i>IX.2. Applications aérospatiales :.....</i> | <i>34</i> |
| <i>IX.3. Applications en actionneurs :.....</i> | <i>35</i> |
| <i>IX.4. Applications automobiles :.....</i> | <i>36</i> |
| <i>IX.5. Autres applications :</i> | <i>36</i> |
| IX.5.1. Textiles et cuirs :..... | 36 |
| IX.5.2. Lunetterie :..... | 37 |
| IX.5.3. Applications de sécurité : | 37 |
| IX.5.4. Applications en robinetterie : | 37 |
| IX.5.5. Panneaux solaires | 37 |
| IX.5.6. Tuyauterie..... | 37 |
| IX.5.7. Télécommunication | 38 |
| IX.5.8. Application en réfrigération magnétique..... | 38 |
| Résumé du chapitre..... | 39 |

CHAPITRE II

Matériaux et Techniques Expérimentales

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction | 40 |
| II. Matériaux étudiés et leurs méthodes de préparation | 40 |
| <i>II.1. Elaboration des massifs.....</i> | <i>41</i> |
| <i>II.2. Préparation des rubans par trempe sur roue (Melt-Spinning)</i> | <i>42</i> |
| II.2.1. Constituants principaux de la machine Melt Spinning..... | 43 |
| II.2.2. Influence des conditions expérimentales..... | 44 |
| II.2.2. a. Influence de l'état de surface de la roue | 45 |
| II.2.2. b. Influence de la distance buse-roue | 45 |
| II.2.2. c. Influence de la longueur de contact | 45 |
| II.2.2. d. Pression de gaz inerte..... | 46 |
| II.2.2. e. Epaisseur du ruban | 46 |
| III. Techniques de caractérisations :..... | 47 |
| <i>III.1. Diffraction des rayons X.....</i> | <i>47</i> |
| III.1.1. Appareillage et conditions d'enregistrement | 47 |
| III.1.2. Affinement des diffractogrammes | 48 |
| <i>III.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....</i> | <i>50</i> |
| III.2.1. Caractéristiques de microscope utilisé | 50 |
| <i>III.3. Spectroscopie de rayons x dispersive en énergie (EDX)</i> | <i>51</i> |
| <i>III.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....</i> | <i>52</i> |
| <i>III.5. Mesures thermomagnétiques.....</i> | <i>53</i> |
| III.5.1. Magnétomètre Quantum Design PPMS équipé d'un modèle VSM..... | 53 |
| III.5.2. Mesure de l'effet Magnétocalorique | 54 |
| III.5.3. Cycles ZFC – FC– FH..... | 54 |
| Résumé du chapitre | 56 |

CHAPITRE III

Etude des propriétés structurales, thermomagnétiques et transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme ferromagnétiques Ni-Mn-Sn-Cu

| | |
|--|----|
| I. Introduction | 57 |
| II. Elaboration des échantillons étudiés | 59 |
| III. Etude structurale des rubans élaborés..... | 60 |
| IV. Description morphologique des rubans élaborés..... | 65 |
| V. Analyses thermiques | 68 |
| VI. Propriétés magnétiques | 73 |
| VI.1. Cycles FC-FH-FC | 73 |
| VI.2. Cycles d'hystérésis | 77 |
| VI.3. Mesures de Résistivité | 79 |
| VI.4. Mesures de Magnéto élasticité..... | 81 |
| Résumé du chapitre | 83 |

CHAPITRE IV

Transformations martensitiques, analyses thermiques et propriétés magnéto caloriques des alliages Ni-Mn-Sn-Pd

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 84 |
| II. Elaboration des échantillons étudiés..... | 85 |
| III. Etude structurale des rubans élaborés..... | 86 |
| IV. Microstructure et analyse de la composition des rubans..... | 89 |
| V. Analyses thermiques | 91 |
| VI. Propriétés magnétiques..... | 95 |

| | |
|--|-----|
| <i>VI.1 Cycles FC-FH-FC</i> | 95 |
| <i>VI.2 Cycles d'hystérésis</i> | 99 |
| <i>VI.3 Changement d'entropie magnétique : Effet magnéto-calorique</i> | 102 |
| <i>VI.4 La capacité de réfrigération magnétique</i> | 105 |
| Résumé du chapitre | 106 |

CHAPITRE V

Etude des propriétés structurales, thermomagnétiques et transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme Ni-Mn-Sn-Cu après cyclage thermique

| | |
|---|------------|
| I. Introduction | 107 |
| II. Elaboration des échantillons étudiés | 109 |
| III. Etude structurale des rubans élaborés | 109 |
| IV. Analyses thermiques | 114 |
| V. Propriétés magnétiques | 118 |
| <i>V.1 Cycles FC-FH-FC</i> | <i>118</i> |
| <i>V.2 Cycles d'hystérésis</i> | <i>121</i> |
| Résumé du chapitre | 124 |

Conclusion générale et perspectives

| | |
|----------------------------------|------------|
| Conclusion générale | 125 |
| <i>Perspectives</i> | <i>127</i> |
| Bibliographie | 128 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Principales combinaisons de formation d'alliages Heusler. (Couleur rouge, bleu et vert correspond aux éléments chimiques occupant des positions X, Y et Z respectivement.) | 7 |
| Figure I.2 : Les différents types d'ordre cristallographique pouvant apparaitre dans la structure (half/full) Heusler [19] | 9 |
| Figure I.3 : Effet produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de phase mère(a) à l'échelle macroscopique, (b) à l'échelle atomique [35]. | 12 |
| Figure I.4 : Phénomène d'auto-accommodation : schéma simplifié à deux variantes dans un monocristal d'austénite [35]. | 13 |
| Figure I.5 : Représentation schématique de la transformation martensitique [35]..... | 14 |
| Figure I.6 : les températures de transformation martensitique. | 15 |
| Figure I.7 : Variation de l'énergie libre austénitique et martensitique en fonction de la température..... | 16 |
| Figure I.8 : Transformation thermoélastique de type I. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < M_s < A_s < A_f$ | 18 |
| Figure I.9 : Transformation thermoélastique de type II. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < A_s < M_s < A_f$ | 18 |
| Figure I.10 : Chargement thermomécanique séquentiel permettant d'obtenir mémoire de forme simple sens [51]...... | 20 |
| Figure I.11 : Effet mémoire double sens [51]...... | 20 |
| Figure I.12 : Effet super élastique, a) Monocristal, b) Polycristal [55] | 22 |
| Figure I.13 : Représentation schématique de l'effet mémoire de forme par variation de la température et des contraintes [56]. | 23 |
| Figure I.14 : Représentation schématique du réarrangement de variantes martensitiques par application d'un champ magnétique extérieur - exemple d'une martensite pseudo-orthorhombique, avec c l'axe de facile aimantation [56]. | 24 |
| Figure I.15 : Effet amortissant [59]. | 25 |

| | |
|---|----|
| Figure I.16 : Evolution de la température de transformation structurale et du cycle d'hystérésis, en fonction du champ magnétique appliqué [61]. | 26 |
| Figure I.17 : Schéma du principe de l'effet magnétocalorique [63]. | 27 |
| Figure I.18 : Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique [63]. | 28 |
| Figure I.19 : Évolution de ΔT_{ad} et ΔS_M lorsqu'un champ magnétique est appliqué, dans le cas de l'effet magnétocalorique classique et inverse [64]. | 29 |
| Figure I.20 : Représentation schématique d'un alliage de type Heusler de type X ₂ YZ de la structure L2 ₁ [65]. | 31 |
| Figure I.21 : Représentation structurale de la martensite tétragonale (non modulée) [65]. | 32 |
| Figure I.22 : a) Transformation M-A suivant trois directions formant trois domaines, b) représentation de la martensite modulée 14M et du plan d'habitat la séparant de l'austénite, c) domaine martensitique, d) macles martensitiques d'échelle macroscopique [68]. | 32 |
| Figure I.23 : Représentation schématique des structures de modulation 10M et 14M pour un exemple d'alliage Heusler [70]. | 33 |
| Figure I.24 : a) Agrafes d'ostéotomie, b) stent vasculaire et c) arche pour appareil dentaire, d) pince chirurgicale [73]. | 34 |
| Figure I.25 : a) Manchon de raccordement, b) Dispositif permettant de modifier la forme du réacteur de Boeing [75]. | 35 |
| Figure I.26 : micro actuateur pour la robotique [76]. | 36 |
| Figure II.1 : Figure II.1: (a) Arc Melting, (b) Moule en cuivre, (c) Alliage élaboré. | 41 |
| Figure II.2 : (a) Schématisation du dispositif de coulée de métal sur une roue tournante, (b) Machine Edmund Büehler Melt Spinner. | 42 |
| Figure II.3 : Aspect visuel des rubans. | 43 |
| Figure II.4: Diffractomètre de poudre Bruker 08. | 48 |
| Figure II.5 : logiciel d'affinement MAUD. | 49 |
| Figure II.6: Microscopie électronique à balayage utilisé, type ZEISS DSM 960A. | 51 |
| Figure II.7: Photographie de l'appareil de DSC (DSC) Q2000. | 52 |
| Figure II.8 Magnétomètre Quantum Design PPMS. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ . (X (Ni, Cu), Y (Mn), Z (Sn, Mn, Cu)) | 58 |
| Figure III.2 : Diffractogrammes des Rayons-X des alliages $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$ et $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ mesurés à température ambiante..... | 61 |
| Figure III.3: le diffractogramme DRX de l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ mesuré à température ambiante..... | 62 |
| Figure III.4: Micrographies MEB de la surface libre (a-d) et de la coupe transversale (a - d ") des rubans obtenus : (a, a ") $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, (b, b") $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$, (c, c ") $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ et (d, d ") $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ | 67 |
| Figure III.5: courbes de DSC | 71 |
| Figure III.6 : La variation des paramètres thermodynamiques (enthalpies et entropies) en fonction de e/a | 73 |
| Figure III 7: Dépendance de la température d'aimantation de tous les échantillons mesurés à 50 Oe. | 74 |
| Figure III.8: Dépendance de la température d'aimantation de tous les échantillons mesurés à 50 KOe. Les Températures de transformation (M_s , M_f , A_s , A_f) sont définies comme l'intersection de l'extrapolation à partir des régions linéaires. | 76 |
| Figure III.9 : les transitions de températures M_s et T_C en fonction de la concentration d'électrons de valence. | 77 |
| Figure III.10: Cycles d'hystérésis mesurées à 50K des alliages $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$, $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ et $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$ | 78 |
| Figure III.11: Elargissement des cycles d'hystérésis mesurées à 50K..... | 79 |
| Figure III.12: la dépendance à la température de la résistivité mesurée à 0 et 5 Tesla (50 000 Oe) pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ | 80 |
| Figure III.13: la dépendance de la résistivité au champ magnétique mesurée (jusqu'à 9 T) à différentes températures pour pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ | 81 |
| Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X à température ambiante : (a) $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Pd_1$, (b) $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Pd_2$, et (c) $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ | 86 |
| Figure IV.2 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des alliages avec Pd (agrandissement de pics 2 2 0)..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.3: Micrographies MEB de la coupe transversale : (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$, (b) $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_1$, et (d) $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$. | 90 |
| Figure IV.4 : Courbes de DSC | 93 |
| Figure IV.5: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés à 50 Oe. | 96 |
| Figure IV.6: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés à 50 KOe. | 98 |
| Figure IV.7 : Cycles d'hystérésis mesurées à 50K des alliages Heusler | 100 |
| Figure IV.8 : Elargissement des cycles d'hystérésis mesurées à 50K | 101 |
| Figure IV.9 : Magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué (courbes isothermes) pour l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$ | 103 |
| Figure IV.10: Évolution de l'entropie magnétique en fonction de la température (champ magnétique de 10 à 50 kOe). | 105 |
| Figure V.1 : Diffractogrammes des Rayons-X des alliages $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ mesurés après cyclage. | 111 |
| Figure V.2 : Courbes de DSC de l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ avant et après cyclage. | 114 |
| Figure V.3 : Courbes de DSC de l'alliage $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ avant et après cyclage. | 115 |
| Figure V.4 : Courbes de DSC de l'alliage $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ avant et après cyclage. | 115 |
| Figure V.5: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés après cyclage thermique à 50 Oe. | 119 |
| Figure V.6: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés après cyclage thermique à 50 KOe. | 120 |
| Figure V.7 : Cycles d'hystérésis mesurées à 50 et 300K des alliages Heusler après cyclage. | 122 |
| Figure V.8 : Elargissement des Cycles d'hystérésis mesurées à 50 et 300K des alliages Heusler après cyclage. | 123 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau III.1 : Paramètres cristallins et paramètres d'affinement Rietveld des alliages Heusler. | 63 |
| Tableau III.2 : rapports des intensités entre les pics 220, 400, et 422. | 63 |
| Tableau III.3 : Degré d'ordre $L2_1$ et B2 des alliages austénites. | 64 |
| Tableau III.4 : Volumes des mailles austénitiques et martensitiques. | 64 |
| Tableau III.5 : Composition des rubans filés par fusion extraits de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). | 66 |
| Tableau III.6 : les températures de transformations caractéristiques (A_s , A_f , M_s and M_f), les enthalpies et entropies tirés des courbes DSC durant les processus de chauffage et refroidissement. | 71 |
| Tableau III.7 : Paramètre (e/a) des rubans élaborés. | 72 |
| Tableau III.8 : Constantes magnéto élastiques et magnétostriction des alliages $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ et $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ | 82 |
| Tableau IV.1 : Volumes des mailles austénitiques et martensitiques. | 88 |
| Tableau IV.2 : Paramètre (e/a) des rubans élaborés | 88 |
| Tableau IV.3 : Composition des rubans filés par fusion extraits de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). | 91 |
| Tableau IV.4 : Les températures de formation d'austénite et de martensite (A_s , A_f , M_s et M_f) et les paramètres thermodynamiques (enthalpie et entropie) ; (c) chauffage, (r) refroidissement. | 94 |
| Tableau V.1 : Comparaison des paramètres de réseau a avant et après cyclage. | 112 |
| Tableau V.2 : Paramètres cristallins et paramètres d'affinement Rietveld des alliages Heusler après cyclage. | 112 |
| Tableau V.3 : Volumes des mailles austénitiques après cyclage thermique. | 113 |
| Tableau V.4 : Degrés d'ordres $L2_1$ et B2 des alliages après cyclage thermique. | 113 |
| Tableau V.5 : Les températures de formation d'austénite et de martensite et les paramètres thermodynamiques) ; (c) chauffage, (r) refroidissement. | 117 |

Résumé

Les alliages à mémoire de forme magnétique sont une classe de matériaux à mémoire de forme qui répondent à l'application de champs magnétiques externes. Certains de ces alliages sont caractérisés par la transformation structurale de l'austénite en martensite et vice versa, également par la transition magnétique de l'état ferromagnétique au paramagnétique. Les propriétés établies en font de bons candidats pour une utilisation dans plusieurs applications telles que des capteurs, des actionneurs, des matériaux à déformations induites ou pour profiter de leur effet magnétocalorique (direct ou inverse) dans les dispositifs de réfrigération magnétique. En fonction du système d'application, il est obligatoire que l'effet magnétocalorique soit placé près de la température ambiante ou plus. Les alliages à mémoire de forme qui présentent des transformations de phase induites magnétiquement à température ambiante sont les plus intéressants pour les applications de refroidissement magnétique.

Les alliages de type Heusler (à la fois stœchiométriques et non stœchiométriques) sont parmi les systèmes les plus étudiés, car ils permettent le changement des températures de transition en raison des variations de composition. Les premiers alliages Heusler étudiés en profondeur sont les alliages Ni-Mn-Ga. Cependant, pour remédier au coût élevé du gallium et la faible température de transformation martensitique, la recherche d'alliages sans Ga a été récemment tentée, principalement, en introduisant l'indium, l'étain ou le l'antimoine.

Le but de ce travail est la production et la caractérisation d'alliages Heusler non stœchiométriques à base de composition Ni-Mn-Sn, dopés au cuivre ou au palladium. L'effet de l'élément dopant sera déterminé, sur la structure cristalline, les températures de transition de phase, les paramètres thermodynamiques et magnétocaloriques. En revanche, un traitement thermique sera exercé sur les alliages Ni-Mn-Sn-Cu puis les caractérisera de la même manière. Les alliages à mémoire de forme seront produits dans un premier temps, par la technique de fusion à l'arc, pour produire la masse puis par filage à l'état fondu, pour obtenir des rubans à mémoire de forme.

Les échantillons produits sont caractérisés par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB), pour vérifier la structure morphologique des alliages, la technique

de microanalyse (EDX) pour avoir la composition finale expérimentalement, la technique de diffraction des rayons X (XRD) pour extraire les informations de la structure cristalline, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour étudier les variations thermiques et thermodynamiques induites par les transformations de phase structurelles et enfin des techniques de magnétométrie (PPMS : cycles d'hystérese, VSM, résistivité) pour caractériser le comportement des transformations de phase et l'effet magnéto-calorique sous des champs magnétiques externes appliqués.

Parmi les résultats obtenus dans le présent travail, on peut conclure que les alliages dopés Cu et dopés Pd présentent une morphologie similaire. La transformation réversible austénite-martensite a été détectée dans tous les rubans. Le dopage au Cu ou au Pd a tendance à augmenter les températures de transition structurelle. Ces changements des températures de transformation magnétique et martensitique sont confirmés rapportés directement au rapport (e / a) de l'alliage. De plus, il a souligné le fait que les alliages dopés au Pd présentent un bon effet magnéto-calorique (le maximum de variation de ΔS est d'environ 4,5 J / (Kg.K) pour un champ magnétique appliqué de 50 kOe et la capacité de réfrigération est de 28 J / kg). Cette dépendance doit permettre le choix de la composition appropriée pour la production d'alliages avec transformation dans une région de température souhaitée. Par contre, des mesures de DRX, DSC et magnétométrie réalisées sur des alliages Ni-Mn-Sn-Cu après application de cycles thermiques de chauffage-refroidissement de 100 fois, nous ont permis de certifier la grande stabilité des alliages et l'effet mémoire de forme (changement mineur des températures de transformations de phases et de températures de curie).

Abstract

Magnetic memory alloys are a class of shape memory materials that respond to the application of external magnetic fields. Some of these alloys are characterized by the structural transformation of austenite to martensite and vice versa, also by the magnetic transition from ferromagnetic to paramagnetic. The established properties make them good candidates for use in several applications such as sensors, actuators, materials with induced deformations or to take advantage of their magnetocaloric effect (direct or inverse) to magnetic refrigeration devices. Depending of the specific application, it is mandatory that the magnetocaloric effect were placed close to room temperatures or higher. Shape memory alloys witch exhibit magnetically induced phase transformations at room temperatures are the most interesting for magnetic cooling applications.

Heusler type alloys (both stoichiometric and non-stoichiometric) are among the most studied systems, as they permit the change of the transition temperatures due to compositional variations. The first Heusler alloys that have been studied in depth are Ni- Mn-Ga alloys. However, to overcome the high cost of Gallium and low martensitic transformation temperature, the search for Ga-free alloys has been recently endeavoured, principally, by introducing In, Sn or Sb.

The purpose of this work is the production and characterization of non-stoichiometric Heusler alloys based on a Ni-Mn-Sn composition, with copper or Palladium doping. The effect of doping element will be determined, on the crystalline structure, the phase transition temperatures, the thermodynamic and magnetocaloric parameters. On the other hand, a heat treatment will be exerted on Ni-Mn-Sn-Cu alloys then characterize them in the same way. Shape memory alloys will be produced in the first step, by arc melting technique, to produce the bulk and then by melt spinning, to obtain shape memory ribbons.

Produced samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM) technique, to check the morphological structure of the alloys, microanalysis technique (EDX) to have the final composition experimentally, X-ray diffraction technique (XRD) to extract information from the crystal structure, differential scanning calorimetry (DSC) to study the thermal and thermodynamic variations induced by structural phase transformations

and finally magnetometry techniques (Physical property measurement system, PPMS: VSM, resistivity, hysteresis cycles) to characterize the phase transformations behaviour and magnetocaloric effect under applied external magnetic fields.

Among the results obtained in the present work it can be concluded that both Cu-doped and Pd-doped alloys have similar morphology. The reversible austenite-martensite transformation was detected in all ribbons. Cu or Pd doping tends to increase the structural transition temperatures. These changes in the magnetic and martensitic transformation temperatures are confirmed report directly to the ratio (e/a) of the alloy. Moreover, it's emphasized the fact that Pd doped alloys show a good magnetocaloric effect (the maximum variation of ΔS is approximately 4.5 J / (Kg.K) for an applied magnetic field of 50 kOe and the refrigeration capacity is 28 J / kg). This dependence must allow the selection of the appropriate composition for the production of alloys with transformation into a desired temperature range. On the other hand, measurements of DRX, DSC and magnometry carried out on Ni-Mn-Sn-Cu alloys after application of thermal cycles of heating-cooling of 100 times, allowed us to certify the great stability of the alloys and the shape memory effect (minor change in phase transformation temperatures and curie temperatures).

Resumen

Las aleaciones con memoria magnética son una clase de materiales con memoria de forma que responden a la aplicación de campos magnéticos externos. Algunas de estas aleaciones se caracterizan por la transformación estructural de austenita en martensita y viceversa, también por la transición magnética de ferromagnética a paramagnética. Las propiedades establecidas los convierten en buenos candidatos para su uso en diversas aplicaciones como sensores, actuadores, materiales con deformaciones inducidas o para aprovechar su efecto magnetocalórico (directo o inverso) a los dispositivos de refrigeración magnéticos. Dependiendo de la aplicación concreta, es obligatorio que el efecto magnetocalórico se coloque cerca de la temperatura ambiente o superior. Las aleaciones con memoria de forma que exhiben transformaciones de fase inducidas magnéticamente a temperatura ambiente son las más interesantes para aplicaciones de enfriamiento magnético.

Las aleaciones de tipo Heusler (tanto estequiométricas como no estequiométricas) se encuentran entre los sistemas más estudiados, ya que permiten el cambio de las temperaturas de transición debido a variaciones de composición. Las primeras aleaciones de Heusler que se han estudiado en profundidad son las aleaciones de Ni-Mn-Ga. Sin embargo, para superar el alto coste del galio y la baja temperatura de transformación martensítica, recientemente se ha emprendido la búsqueda de aleaciones libres de Ga, principalmente, mediante la introducción de In, Sn o Sb.

El objetivo de este trabajo es la producción y caracterización de aleaciones de Heusler no estequiométricas basadas en una composición de Ni-Mn-Sn, con dopaje de cobre o paladio. El efecto del elemento de dopaje se determinará, sobre la estructura cristalina, las temperaturas de transición de fase, los parámetros termodinámicos y magnetocalóricos. Por otro lado, se realizará un tratamiento térmico sobre las aleaciones de Ni-Mn-Sn-Cu para luego caracterizarlas de la misma forma. Las aleaciones con memoria de forma se producirán en el primer paso, mediante la técnica de fusión por arco, para producir la aleación en forma masiva y luego mediante hilado en fusión, para obtener cintas con memoria de forma.

Las muestras producidas se caracterizan por técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para comprobar la estructura morfológica de las aleaciones, técnica de microanálisis (EDX) para tener la composición final experimentalmente, técnica de difracción de rayos X (XRD) para extraer información de la estructura cristalina, calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar las variaciones térmicas y termodinámicas inducidas por transformaciones de fase estructural y finalmente técnicas de magnetometría (PPMS: VSM, ciclos histéresis, resistividad) para caracterizar el comportamiento de las transformaciones de fase y el efecto magnetocalórico bajo campos magnéticos externos aplicados.

Entre los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que tanto las aleaciones dopadas con Cu como las dopadas con Pd tienen una morfología similar. La transformación reversible austenita-martensita se detectó en todas las cintas. El dopaje con Cu o Pd tiende a incrementar las temperaturas de transición estructural. Estos cambios en las temperaturas de transformación magnética y martensítica se confirman en relación directa con la relación (e / a) de la aleación. Además, se destaca el hecho de que las aleaciones dopadas con Pd muestran un buen efecto magnetocalórico (la variación máxima de ΔS es aproximadamente de 4,5 J / (Kg.K) para un campo magnético aplicado de 50 kOe y la capacidad de refrigeración es de 28 J / kg). Esta dependencia debe permitir la selección de la composición adecuada para la producción de aleaciones con transformación en un rango de temperatura deseado. Por otro lado, las mediciones de DRX, DSC y magnometría realizadas sobre aleaciones de Ni-Mn-Sn-Cu después de la aplicación de ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento de 100 veces, permitieron certificar la gran estabilidad de las aleaciones y el efecto de memoria de forma (cambio menor en las temperaturas de transformación de fase y temperaturas de Curie).

Resum

Els aliatges de memòria magnètica són una classe de materials de memòria de formes que responen a l'aplicació de camps magnètics externs. Alguns d'aquests aliatges es caracteritzen per la transformació estructural de l'austenita a martensita i viceversa, també per la transició magnètica de ferromagnètica a paramagnètica. Les propietats establertes els converteixen en bons candidats per al seu ús en diverses aplicacions, com ara sensors, actuadors, materials amb deformacions induïdes o per aprofitar el seu efecte magnetocalòric (directe o invers) als dispositius de refrigeració magnètica. Depenent de l'aplicació concreta, és obligatori que l'efecte magnetocalòric es col·loqui prop de temperatures ambientals o superiors. Els aliatges de memòria de formes que presenten transformacions de fase induïdes magnèticament a temperatura ambient són els més interessants per a aplicacions de refrigeració magnètica.

Els aliatges tipus Heusler (tant estequiomètrics com no estequiomètrics) es troben entre els sistemes més estudiats, ja que permeten el canvi de les temperatures de transició a causa de les variacions de la composició. Els primers aliatges de Heusler que s'han estudiat en profunditat són els aliatges de Ni-Mn-Ga. No obstant això, per superar l'elevat cost del gal i la baixa temperatura de transformació martensítica, recentment s'ha intentat buscar aliatges sense Ga, principalment, introduint In, Sn o Sb.

L'objectiu d'aquest treball és la producció i caracterització d'aliatges de Heusler no estequiomètrics a partir d'una composició de Ni-Mn-Sn, amb dopatge de coure o pal·ladi. L'efecte de l'element dopant es determinarà, sobre l'estructura cristal·lina, les temperatures de transició de fase, els paràmetres termodinàmics i magnetocalòrics. D'altra banda, s'exercirà un tractament tèrmic sobre els aliatges de Ni-Mn-Sn-Cu per després caracteritzar-los de la mateixa manera. Els aliatges de memòria de forma es produiran en el primer pas, mitjançant la tècnica de la fusió de l'arc, per produir l'aliatge massiu i després per la fusió per obtenir cintes de memòria de forma.

Les mostres produïdes es caracteritzen per la tècnica de microscòpia electrònica d'escombratge (SEM), per comprovar l'estructura morfològica dels aliatges, la tècnica de microanàlisi (EDX) per tenir la composició final de manera experimental, la tècnica de difracció de raigs X (XRD) per extreure informació de l'estructura cristal·lina,

calorimetria d'escaneig diferencial (DSC) per estudiar les variacions tèrmiques i termodinàmiques induïdes per transformacions de fase estructurals i finalment tècniques de magnetometria (PPMS: VSM, resistivitat, cicles d'histeresi) per caracteritzar el comportament de les transformacions de fase i l'efecte magnetocalòric sota camps magnètics externs aplicats.

Entre els resultats obtinguts en el present treball es pot concloure que tant els aliatges dopats amb Cu com els aliatges dopats amb Pd tenen una morfologia similar. La transformació reversible d'austenita-martensita es va detectar a totes les cintes. El dopatge Cu o Pd tendeix a augmentar les temperatures de transició estructural. Aquests canvis en les temperatures de transformació magnètica i martensítica es confirmen directament a la relació (e/a) de l'aliatge. A més, s'ha destacat el fet que els aliatges dopats amb Pd mostren un bon efecte magnetocalòric (la variació màxima de ΔS és aproximadament de $4,5 \text{ J} / (\text{Kg.K})$ per a un camp magnètic aplicat de 50 kOe i la capacitat de refrigeració és de $28 \text{ J} / \text{kg}$). Aquesta dependència ha de permetre seleccionar la composició adequada per a la producció d'aliatges amb transformació en un rang de temperatura desitjat. D'altra banda, les mesures de DRX, DSC i magnetometria realitzades sobre aliatges Ni-Mn-Sn-Cu després de l'aplicació de cicles tèrmics de calefacció-refrigeració de 100 vegades, ens van permetre certificar la gran estabilitat dels aliatges i la efecte memòria de forma (canvi menor en les temperatures de transformació de fase i en les temperatures del curie).

CHAPITRE I

Introduction générale et étude bibliographique

CHAPITRE I

Introduction générale et étude Bibliographique

I. Introduction générale

Les matériaux occupent perpétuellement une place privilégiée dans la vie des hommes car ils présentent un des piliers de toutes leurs idées. Motivés moins par la nécessité que par l'envie de découvrir ou révéler de nouveaux matériaux, certains scientifiques ont participé à l'émergence des matériaux " intelligents " au cours du siècle dernier. D'un point de vue technique, cette "intelligence" peut être assimilée à une aptitude du matériau à répondre d'une certaine façon à des sollicitations extérieures de différente nature. Les alliages à mémoire de forme (AMF) appartiennent à cette catégorie de matériaux que l'on peut " programmer " à réagir à une contrainte donnée. La réponse peut se manifester par des changements réversibles soient thermiques et/ou magnétiques. Ce phénomène est appelé l'effet de mémoire. Un second comportement particulier aux alliages nommés « Heusler » est la super élasticité ; elle permet au matériau de subir, d'une manière réversible, des déformations importantes [1]. Aujourd'hui, ces alliages deviennent de plus en plus importants car il existe un vaste domaine d'applications technologiques potentielles comme par exemple : les microstructures, la robotique, la mécanique, l'électricité, l'aérospatiale, le médical, l'orthodontie et autres [2]. Les propriétés des AMF ont pour origine une transformation de phase solide-solide appelée la transformation martensitique. Lors de celle-ci, la symétrie du réseau cristallin se modifie et s'accompagne d'une libération d'énergie due à la chaleur latente de la transformation. Au cours de cette transformation, on peut retrouver ces alliages Heusler sous deux structures : la structure austénite (structure à haute température) : cubique $L2_1$ ou bien B2 ; et la structure martensite (structure à basse température) : tétragonale, orthorhombique ou monoclinique modulée ou non-modulée Ce changement structural entraîne un changement de l'arrangement atomique. Ce qui modifie par la suite, l'état magnétique du matériau et entraîne de multiples propriétés

fonctionnelles : mémoire de forme magnétique, transition structurale induite magnétiquement, effet magnétocalorique direct et inverse, magnétorésistance géante...etc. Depuis les dernières décennies, un intérêt grandissant est porté sur les Heusler à base de Ni-Mn [3].

Ces familles présentent la particularité d'avoir une phase martensitique beaucoup moins magnétique que la phase parente austénitique. Il a été montré que la température de transformation Martensite - Austénite des alliages dépend énormément de leurs compositions. Cependant, la maîtrise de la composition de ces matériaux élaborés reste une grande problématique. L'élaboration et l'étude des propriétés physiques d'un film de type Heusler avec une transition structurale à température ambiante fera l'objet principal de cette thèse. En outre, les matériaux de type Heusler sont quant à eux de bons candidats prometteurs pour les applications magnétocaloriques. La réfrigération magnétique, qui est une technologie de production de froid est basée sur un phénomène physique nommé effet magnétocalorique. Généralement, la production de froid est principalement assurée par la technique de compression / détente d'un fluide frigorigène. Le principe général est simple : lors de la détente, la température du fluide chute ce qui permet d'absorber de la chaleur au milieu que l'on souhaite refroidir. Pour répéter l'opération, le fluide doit alors être comprimé. Ce faisant, sa température augmente ; cette chaleur est évacuée vers un milieu extérieur. Ainsi, une nouvelle détente peut être effectuée, et ainsi de suite... Historiquement, les réfrigérateurs à compression de vapeur ont été largement utilisés. Les besoins en technologies du froid ne cessent d'augmenter jour après jour. Or, les systèmes de réfrigération classiques basés sur la compression et la détente des gaz sont à l'origine de l'émission de 30 % des gaz à effet de serre, à savoir les hydro chlorofluorocarbures (HCFC) et les chlorofluorocarbures (CFC), responsables direct de la détérioration de la couche d'ozone et du réchauffement climatique. Pour faire face à ces problèmes, les enjeux écologiques et énergétiques constituent actuellement et dans les prochaines années des sujets de recherches majeurs. La réfrigération magnétique, reposée sur les matériaux magnétocaloriques semble être l'une des alternatives sérieuses pour répondre à ces perspectives et remplacer les systèmes de réfrigération classiques, plus coûteux du point de vue énergétique et plus nuisibles à l'environnement. Le concept de l'effet

magnétocalorique se manifeste comme suit ; c'est un phénomène réversible d'échauffement et de refroidissement de certains matériaux magnétiques sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur au voisinage de leurs transitions de phases. Cette technologie laisse entrevoir de nombreuses applications comme la réfrigération domestique ou industrielle, climatisation de bâtiments et de véhicule, refroidissement portable (électronique, médical...), la liquéfaction des gaz, les applications cryogéniques et pour le bon fonctionnement des mécanismes ou moteurs, facilitant leur refroidissement [4].

Ce travail s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur les matériaux Heusler en citant leurs propriétés structurales et magnétiques et plus précisément les alliages de type de Ni-Mn-Sn. Un état de l'art sur les différents effets mémoire de forme est également dévoilé. Le premier chapitre introduira de manière plus accomplie la réfrigération magnétique. Il donne les bases pour déchiffrer l'effet magnétocalorique. Par la suite, les différentes applications des alliages à mémoire de forme seront exposées.

Le deuxième chapitre présentera succinctement les techniques d'élaboration des rubans utilisés au cours de cette thèse. La deuxième arborescence du chapitre II se concentrera sur la description des différentes techniques de caractérisation, qui ont permis d'analyser la structure, et les microstructures, ainsi que d'étudier les transformations martensitiques et les propriétés magnétiques des rubans obtenus.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, thermomagnétiques et transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme ferromagnétiques Ni-Mn-Sn-Cu. Une étude sur l'effet de l'addition du cuivre sur les propriétés structurales et magnétiques est élaborée.

Un quatrième chapitre se focalisera sur une série d'alliages Ni-Mn-Sn-Pd. L'impact de la substitution du palladium par le Nickel et l'étain sur les transformations martensitiques, les analyses thermiques sera arboré. De plus, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de cette série d'alliage vont être déterminés. Le cinquième chapitre se concentrera sur la détermination des propriétés structurales et thermomagnétiques des alliages à mémoire de forme Ni-Mn-Sn-Cu après cyclage thermique tout en les comparant à ceux des alliages Ni-Mn-Sn-Cu sans cyclage

thermique. L'assemblage des résultats porte la fin de ce travail. Quelques-unes des perspectives qui en découlent sont enfin évoquées dans une conclusion générale.

II. Objectifs

L'objectif de ce travail est la production et la caractérisation d'alliages Heusler non stœchiométriques à base d'une composition avec du nickel, du manganèse et de l'étain, dopés au cuivre ou au palladium, en pensant aux applications du refroidissement magnétique. Dans ce travail, la production des alliages sous forme de ruban sera réalisée et leur comportement morphologique, structurel, thermique et magnétique sera étudié.

1) Alliages avec précurseurs Ni-Mn-Sn dopés avec le Cu : Le but est d'évaluer l'impact du dopage de cuivre sur la structure cristalline, les températures de transformation de phases et le comportement magnétique et magnéto élastique des alliages. L'impact d'addition du cuivre est étudié dans deux cas : la substitution du cuivre dans les sites de l'étain et dans les sites de Nickel.

2) Alliages avec précurseurs Ni-Mn-Sn dopés avec le Pd : également, le but ici est d'estimer l'ajout de Pd dans les sites de Sn et Ni sur les alliages Heusler tout en déterminant leurs structures cristallines, la modification les températures de phases et leurs comportements magnétiques. De plus, on cherche à évaluer le potentiel des alliages avec Pd pour les applications de refroidissement magnétique.

3) Exercer un traitement thermique de chauffage-refroidissement de 100 fois sur les alliages Ni-Mn-Sn-Cu : on cherche à apercevoir l'effet du traitement thermique et comparer la structure cristalline, les températures de transformation de phases et le comportement magnétique des alliages avant et après cyclage thermique.

La production sera réalisée avec des techniques de fusion à l'arc, pour la production des massifs et plus tard par le filage à l'état fondu, aboutissant à la formation des alliages sous forme de rubans.

La caractérisation sera réalisée avec différentes techniques, la microscopie électronique à balayage (MEB), pour vérifier la structure morphologique des alliages à température ambiante, la microanalyse (EDX) pour vérifier la composition finale des échantillons,

la diffractométrie aux rayons X (DRX) pour extraire l'information de la structure cristalline, la calorimétrie différentielle (DSC) afin d'étudier les variations thermiques et entropiques induites par les changements de phase dans les alliages et enfin les techniques de magnétométrie afin de caractériser le comportement des changements de phase sous l'application de différents champs magnétiques et d'analyser l'effet magnétocalorique des alliages pour l'applicabilité au refroidissement magnétique.

III. Généralités

Après avoir défini le terme d'alliage à mémoire de forme et la transformation martensitique qui en est caractéristique, une brève description des températures de transformation et de l'effet mémoire de forme sera proposée.

III.1. Définition d'un alliage à mémoire de forme

Un alliage à mémoire de forme (AMF, métal intelligent, métal à mémoire, alliage à mémoire, alliage intelligent) est un alliage qui possède une propriété ahurissante consistant à pouvoir mémoriser une forme connue auparavant. Un tel matériau, après avoir subi une déformation à « froid », pourra récupérer entièrement une forme initiale de référence à « chaud » ; c'est à dire par simple chauffage au-dessus d'une température bien définie. Ces matériaux sont dits à « mémoire », car ils peuvent « se souvenir » des traitements thermomécaniques qu'on leur a exercés. En outre, Pour qu'un alliage puisse graver sa forme, il faut principalement que sa structure cristalline puisse prendre la configuration désignée "martensite" lors de le porter à une température bien déterminée ou bien lorsqu'on le soumet à certaines contraintes, et qu'il reprenne idéalement sa structure normale "état initial" en l'absence de ces contraintes extérieures. D'où vient l'appellation des alliages à mémoire de forme. Les alliages métalliques ne sont pas les seuls matériaux sensibles à la chaleur ; Des polymères à mémoire de forme ont également été mis au point et sont disponibles dans le commerce à la fin des années 90 [5].

III.2. Historique des alliages à mémoire de forme

L'appellation « Alliage à mémoire de forme » est due à une caractéristique tout à fait distinctive de ces métaux, et est mise en évidence pour la première fois par le chercheur suédois Arne Ölander. Cette découverte est atteinte par hasard, où Ölander a décelé le comportement pseudo élastique de l'alliage Au-Cd en 1932[6]. Par la suite en 1938, des chercheurs américains ont réussi à dévoiler l'affiliation d'une énergie à la restauration de forme par chauffage d'un alliage Cu-Zn[7]. Le phénomène radical de l'effet mémoire régi par le comportement thermoélastique de la phase martensite a été largement rapporté une décennie plus tard par Kurdjumov et Khandros en 1949 [8] ainsi que par Chang et Read en 1951 [9]. Ce n'est qu'en 1962 que le vrai potentiel des AMF fut pleinement compris et exploité, et ce à l'occasion de la découverte d'un effet mémoire de forme dans un alliage de nickel-titane par William Buehler [10]; qui est également connu sous le nom de nitinol (dérivé de la composition du matériau et du lieu de découverte, c'est-à-dire une combinaison de Ni-Ti et le laboratoire (Naval Ordnance Laboratory) [11]. En 1963, Buehler et al. [12] aperçoivent la même propriété sur un alliage équiatomique nickel-titane. Ultérieurement, il a été conçu que l'évolution d'application commerciales, avec l'effet mémoire de forme en avant-première est utilisé sur les joints de tuyauterie des avions de combat F-14[13]. Avec les premières expertises expérimentales et les premières tentatives de modélisation. Ainsi, les recherches scientifiques sur le discernement de ce phénomène ont véritablement débuté dans les 80's [14].

Il existe un autre type de AMF, appelé alliage ferromagnétique à mémoire de forme, qui change de forme sous l'application des champs magnétiques puissants. Ces matériaux exposent un intérêt distinctif car la réponse magnétique a une aptitude à être plus rapide et plus efficace que les réponses qui ont été induites par l'effet de la température. Les alliages métalliques ne sont pas les seuls matériaux sensibles à la chaleur ; Des polymères à mémoire de forme ont également été mis au point et sont disponibles dans le commerce à la fin des années 90.

IV. Alliages Heusler

L'histoire de ces matériaux a été haussée à l'année 1903. Malgré le fait qu'un alliage soit constitué des matériaux non magnétiques, Fritz Heusler a pu découvrir qu'un alliage de formule Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique [15]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car l'arrangement des atomes entre eux donne lieu au ferromagnétisme. Cette classe de matériaux est actuellement une grande collection avec plus de 3000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler sous la formule chimique générale de X_2YZ . Le nombre infini de composés qui peut être préparé par la combinaison avec à peu près tous les éléments du tableau périodique est illustré dans la Figure I.1.

| Composés Heusler X_2YZ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure I.1 : Principales combinaisons de formation d'alliages Heusler. (Couleur rouge, bleu et vert correspond aux éléments chimiques occupant des positions X, Y et Z respectivement.)

Une équipe de recherche finlandaise a accentué en 2001, que l'alliage Heusler Ni-Mn-Ga monocristallin présentait des propriétés d'alliages à mémoire de forme en pouvant se déformer de presque 10% sous champ magnétique [16]. Un intérêt international a ensuite été soutenu aux matériaux de type Heusler à base de nickel que nous allons exposer dans ce travail.

Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques avec un mélange de rapport atomique 01 : 01 : 01 (connu sous le nom de Half-Heusler) ou d'un mélange de stœchiométrie 02 : 01 : 01 connu sous le nom du " Full-Heusler" ou Heusler. Les alliages Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est

un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Néanmoins, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Habituellement, le métal X qui existe deux fois, est mis au début de la formule, tandis que le métal Z est mis à la fin. Il y'a des exceptions où l'ordre des métaux peut changer. Ici, les métaux sont placés par ordre de l'élément le plus électropositif [17], en respectant la nomenclature (UICPA) Union internationale de chimie pure et appliquée.

Alors que, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être conçus comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct et Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de ranger les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, on peut repérer toutes les trois permutations possibles.

Généralement, les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline, où on différencie [18]:

- ♣ La phase $L2_1$ de type Cu_2MnAl qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont absolument ordonnés.
- ♣ La phase B2 de type CsCl, où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés aléatoirement par ces deux atomes.
- ♣ La phase C1 de type CaF_2 , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés aléatoirement par ces deux atomes.
- ♣ La phase B32a de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau CFC, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.
- ♣ La phase DO_3 de type BF_3 , les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués aléatoirement.
- ♣ La phase A2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

Les six phases sont représentées sur la figure I.2 :

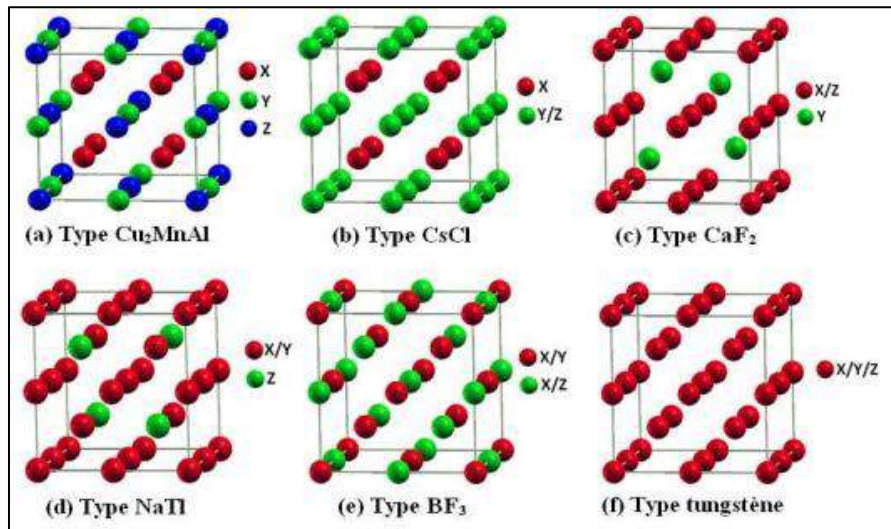


Figure I.2 : Les différents types d'ordre cristallographique pouvant apparaître dans la structure (half/full) Heusler [19]

Notant que le type de désordre CaF_2 est scruté seulement pour les demi-Heusler, tandis que le type de désordre BiF_3 est observé pour les full-Heusler. L'ordre cristallographique peut engendrer des modifications significatives sur les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation et la température de Curie. Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires où il y a quatre atomes de nature chimique différentes.

IV.1. Alliages Heusler quaternaires :

Les alliages Heusler les plus étudiés sont ceux du système Ni-Mn-Ga. Cependant, pour surmonter certains problèmes liés aux applications pratiques (tels que le coût élevé du gallium et la température de transformation martensitique généralement basse), la recherche d'alliages sans Ga a été récemment tentée. En particulier, en remplaçant Ga par In ou Sn [20]. Évidemment, l'ajout d'un quatrième élément aux systèmes Ni-Mn-Sn est un moyen usuel de régler la transformation martensitique et les propriétés magnétiques des alliages à mémoire de forme. Jusqu'à présent, plusieurs travaux se sont concentrés sur l'ajustement des températures de transformation ou l'amélioration de certaines caractéristiques de ces types d'alliages, même si l'ajout d'un quatrième élément peut modifier la structure cristalline [21]. Une série d'alliages Heusler quaternaires est

composée de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1 :1 :1 :1. Ceci peut être obtenu en remplaçant l'un des atomes X dans la formule X_2YZ par un autre atome X' [22]. Généralement, ce type d'alliage présente le groupe d'espace F-43m, sous la formule chimique $XX'YZ$, où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X'). De nombreux systèmes quaternaires ont été établis, tels que Ni-Mn-Sn-Cu [3], Ni-Mn-Sn-Co [4], Ni-Mn-Sn-Fe [23], Ni-Mn-Sn-W [24], Ni-Mn-Sn-Gd [25] et Ni-Mn-Sn-Pd [26]. Auparavant, S.Y. Dong a considéré que les paramètres cristallins et la température de transformation de la martensite augmentent progressivement, avec l'augmentation de la teneur en Pd [26]. De même, R.Saha a observé le même effet. Nous remarquons également, que le remplacement du Pd [27], Fe et Co [28] augmente la capacité de réfrigération et le changement d'entropie magnétique à la température ambiante dans les systèmes Ni-Mn-Sn. En ce qui concerne la transformation martensitique, il s'est avéré que le Cu peut augmenter la température de transformation martensitique, par l'augmentation de sa substitution par le Ni [3], ainsi que pour la substitution de W [24] et Ti [29]. Alors que Z. Wu a indiqué que le remplacement de Fe par des atomes de Ni peut créer un changement remarquable de température de transformation martensitique vers des températures plus basses [30].

V. Propriétés structurales des matériaux de type Ni-Mn-X

V.1. Déf de la Transformation martensitique :

Le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite des aciers (alliage fer-carbone) en martensite lors d'une trempe. Avant tout, le terme martensite est le terme inévitable quand on aborde les AMF. A l'origine, Il désigne le constituant de trempe des aciers. L'appellation martensite découle du métallurgiste allemand Adolf Martens. Subséquemment, ce terme a été étendu pour un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase procurent certaines caractéristiques typiques de la transformation des aciers [31].

V.2. Transition de phase :

Les alliages à mémoire de forme découlent d'une classe de matériaux qui peuvent endurer des changements réversibles dans leur structure cristallographique. Dans le cas des AMF, de tels changements sont aussitôt liés à la transition martensitique : transition de phase solide-solide entre une phase très symétrique, appelée austénite ou phase mère et une phase moins symétrique appelée martensite. On désigne toute transformation displacive du premier ordre entraînant une déformation homogène du réseau constituée principalement par du cisaillement. Cette transition est capable d'être displacive car elle s'exécute sans diffusion (sans déplacement d'ensembles des atomes) [32]. Plus précisément, elle agit par un déplacement coopératif des atomes, de manière coordonnée sur des distances relativement faibles (inférieures à une distance interatomique). Également, la transition de phase est de premier ordre c'est-à-dire les deux phases, haute et basse température (austénite et martensite), peuvent coexister durant la transformation et sont séparées par une interface nette appelée plan d'habitat [32]. Essentiellement, la déformation macroscopique est un cisaillement. Une conséquence de la déformation homogène est l'existence de relations cristallographiques entre la phase mère et la martensite[33].

V.3. Différents aspects de la transformation martensitique

V.3.1. Aspect géométrique

Lors de la transformation, il n'y a aucune variation de la composition chimique mais seulement une déformation, éventuellement un changement du volume ou un réarrangement de la maille primitive. De telle sorte que, une maille cubique de l'austénite se transforme en maille de symétrie plus faible. Il existe deux circonstances pour transformer l'austénite en martensite : soit en faisant baisser la température, soit en faisant augmenter la contrainte. A l'échelle microscopique, cette transformation se manifeste par l'apparition de plaquettes qui sont séparées par une interface plane entre l'austénite et la martensite appelée plan d'habitat ou plan d'accolement. C'est un plan invariant parce que tout vecteur de ce plan ne subit ni déformation, ni rotation à l'échelle macroscopique[34]. Les plaquettes se présentent sous plusieurs orientations appelées

variantes (figure I.3).La martensite formée dans les deux zones a la même structure cristallographique. Il est important de mentionner que la transformation se manifeste par un cisaillement homogène parallèle au plan d'habitat.

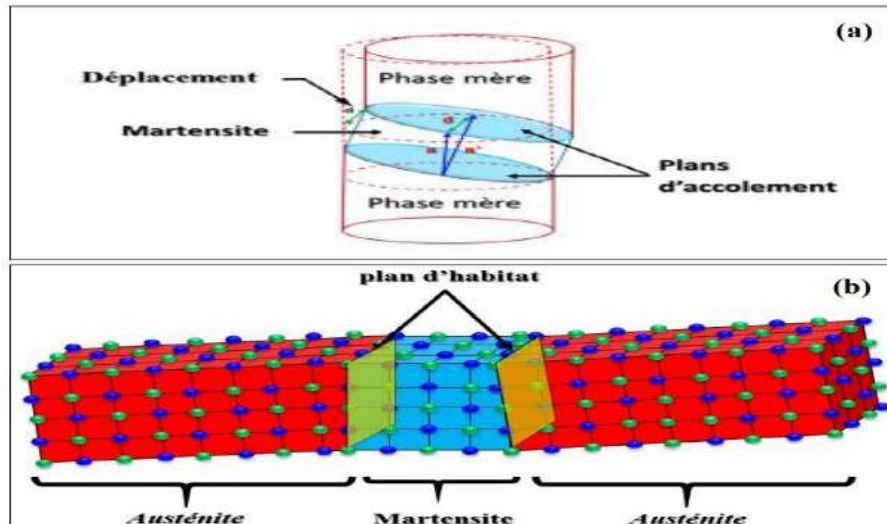


Figure I. 3 : Effet produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de phase mère(a) à l'échelle macroscopique, (b) à l'échelle atomique [35].

A l'échelle macroscopique, La transformation se produit, pareillement par un cisaillement d'un cristal d'austénite. Dans un monocristal d'austénite de structure cubique, il existe 24 possibilités d'orientation de la martensite, désignées par 24 variantes. Les diverses variantes sont équiprobables et se créent de manière à accommoder leurs déformations. Les cisaillements des variantes se compensent mutuellement de façon qu'il n'y aura pas déformation macroscopique (déformation macroscopique est nulle). Ce phénomène est appelé auto-accommodation ou groupe de variantes auto-accommodantes (Figure I.4).

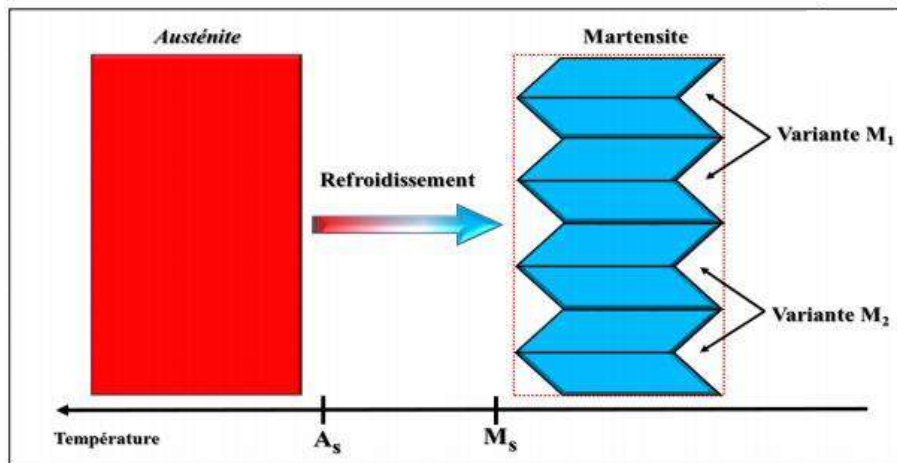


Figure I.4 : Phénomène d'auto-accommodation : schéma simplifié à deux variantes dans un monocristal d'austénite [35].

V.3.2. Aspect cristallographique

Certaines relations cristallographiques subsistent entre le réseau cristallin de la martensite et celui de la phase mère austénite [36]. Ces relations proviennent de l'aspect phénoménologique de la transformation martensitique. Ceci se décrit par trois étapes successives (figure I.5) :

- Une déformation homogène du réseau permettant de garantir le passage structurale austénite-martensite.
- Un cisaillement à réseau invariant qui se réalise par glissement ou par maclage, de telle sorte que la transformation garde un plan non distordu.
- Une petite rotation de corps rigide pour amener le plan non distordu de la martensite parallèle à sa position initiale (avec le plan d'habitat correspondant).

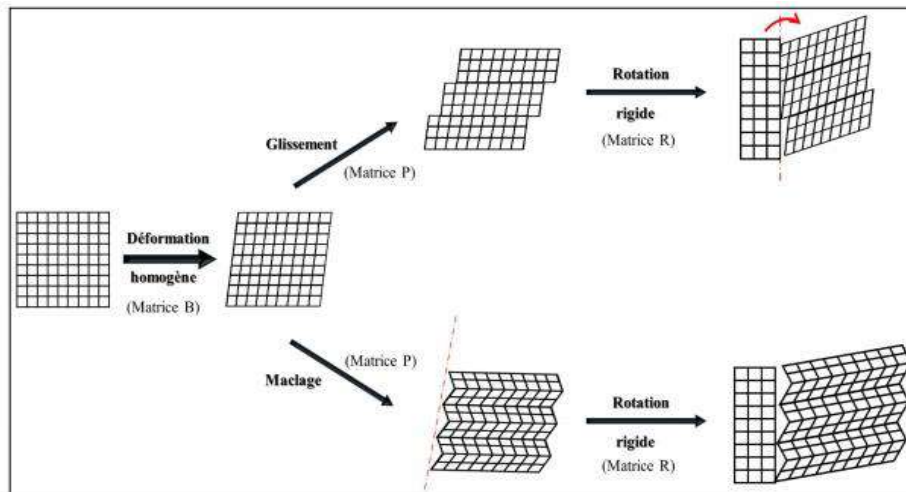


Figure 1.5 : Représentation schématique de la transformation martensitique [37]

V.3.3. Aspect thermique

On enregistre plusieurs modifications au niveau des propriétés physiques lors de la transformation martensitique. Ces changements permettent de déterminer les points de transformation :

M_s : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (martensite Start)

M_f : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (martensite finish)

A_s : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (austénite Start)

A_f : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (austénite finish)

La transition est du premier ordre lorsqu'elle s'accompagne d'une enthalpie de transition de phase, autrement dit de chaleur latente, ainsi que d'une hystérésis en température. La transformation martensitique débute au refroidissement à la température M_s et s'achève à la température M_f . Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases (caractéristique d'une transformation du 1er ordre [8]). Si le refroidissement est interrompu, il n'y aura pas de transformation dans la majorité des cas. Ainsi, on peut dire que la transition de phase est théoriquement indépendante du temps [35]. Dans le sens inverse et à température croissante, la transformation débute à la température A_s , et s'accomplit à A_f qui est supérieure à M_s . Si l'on trace la fraction de la martensite

transformée en fonction de la température, on observe une hystérésis. Ceci est dû à la présence d'une énergie irréversible, correspondant à une dissipation d'énergie mécanique transformée en chaleur. De point de vue changement thermique, on peut repérer que la transition directe austénite-martensite est exothermique alors que la transition inverse martensite-austénite est endothermique. Spécifiquement, l'austénite est stable à haute température et pour un faible niveau de contraintes. La martensite est quant à elle, stable à basse température et pour un niveau de contraintes plus élevé. La figure I.6 illustre l'extraction des points de transformations par la méthode des tangentes.

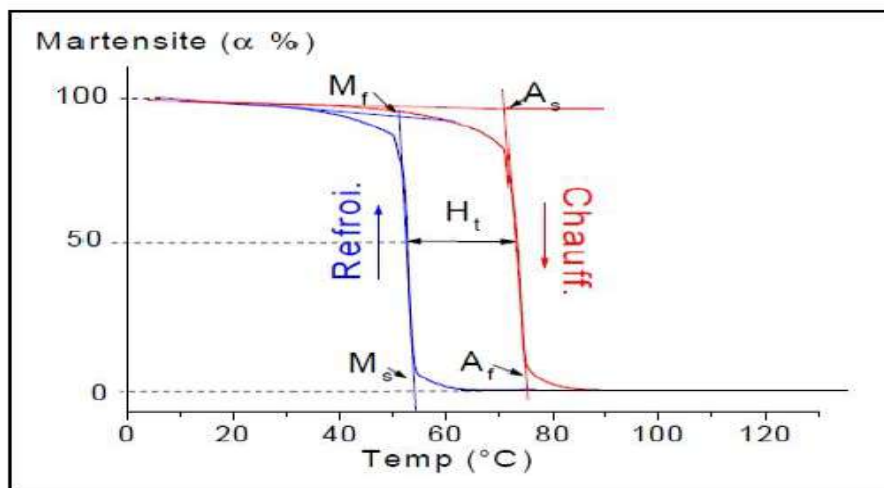


Figure I.6 : les températures de transformation martensitique.

V.3.4. Aspect thermodynamique

Du point de vue de l'équilibre thermodynamique, si nous partons du fait que la transformation martensitique n'entraîne pas un changement de composition, elle peut être considérée comme un système à un composant. La phase en équilibre est celle qui présente la plus basse énergie libre. Or, la figure I.7 montre schématiquement la variation de l'énergie libre chimique des phases austénitique (G_A) et martensitique (G_M) [38]. On note T_0 une température d'équilibre habituellement utilisée pour décrire la transformation réversible : Cette température correspond au point où les énergies de Gibbs des deux phases sont égales ; $\Delta G (A \leftrightarrow M) = G_M - G_A = 0$

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2}$$

Les différences de température (M_s-M_f) et (A_f-A_s) qui définissent les intervalles de transformation parviennent de l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, alors que les différences entre les températures de début et de fin de la transformation ; au cours du refroidissement (A_f-M_s) et au cours du réchauffement (A_s-M_f) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de transformation [39].

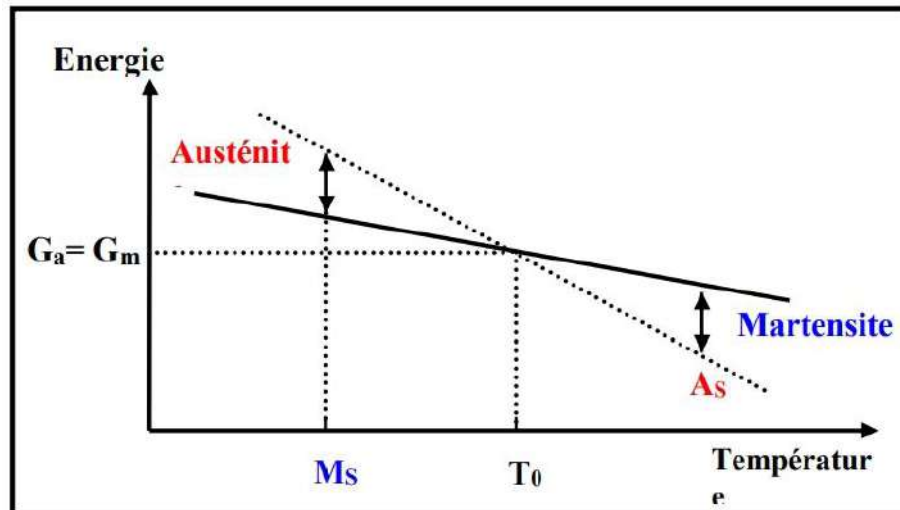


Figure I.7 : Variation de l'énergie libre austénitique et martensitique en fonction de la température.

V.3.5. Aspect Cinétique

La transformation martensitique est la résultante de deux processus fondamentaux :

- La Germination : Certains auteurs supposent la présence dans l'austénite de germes de martensite à partir de boucles de dislocations. Leur croissance se ferait alors par l'apparition de nouvelles boucles[40]. D'autres auteurs affirment que, les fautes d'empilement qui sont pénétrées entre deux dislocations dissociées pourraient également jouer le rôle d'embryons de martensite [41]. Aussi, les germes de martensite pourraient être existants au préalable et croître dans le voisinage d'une dislocation relâchant le champ de contrainte élastique qui les entoure[42]. Finalement, la martensite pourrait découler de zones mécaniquement instables et activées par des défauts de cisaillement, tels que des dislocations.

- La Croissance : Les plaquettes de martensite déjà formées croissent avec une vitesse limitée par la propagation des ondes élastiques dans le matériau. Cet accroissement s'établit par le mouvement des interfaces (plans) austénite-martensite et indépendamment de la température [35].

VI. Les différents types de transformation martensitique :

L'approfondissement de l'étude de températures de transformation M_s , M_f , A_s , A_f et de mécanismes de croissance mène à différencier deux types de transformation martensitique. Les transformations par « burst » (avalanche) et les transformations thermoélastiques. Pour le cas de transformations par « burst », les microstructures ne peuvent pas donner lieu à des applications. Tout simplement, puisqu'elles sont durement déformées et ne sont généralement pas réversibles. La transformation thermoélastique est caractérisée par :

- Des déformations élastiques, à chaque température comprise entre M_s et M_f .
- Un équilibre entre l'effet thermique et l'effet élastique dans le cas d'une faible hystérésis (de 5K à 20K).
- La transformation poursuit par croissance des plaquettes déjà formées.
- La transformation inverse s'accomplit par un mouvement de retour des interfaces au chauffage, et la phase mère sera totalement restaurée.
- Si la température est gardée constante, les interfaces sont bloquées et la croissance des plaquettes se stoppe.

- Ainsi, on obtient une transformation réversible. On différencie deux types de transformations thermoélastiques (Figure I.8 et figure I.9) [43].

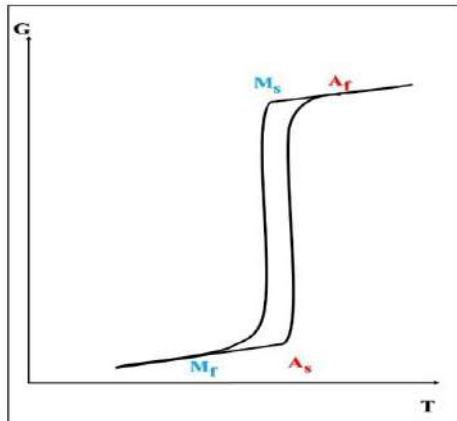


Figure I.8 : Transformation thermoélastique de type I. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < M_s < A_s < A_f$

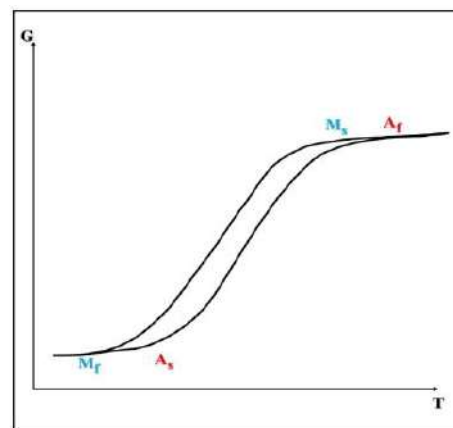


Figure I.9 : Transformation thermoélastique de type II. Les points de transformation s'échelonnent comme suit : $M_f < A_s < M_s < A_f$

VI.1. Effet de la composition sur la température de transformation

Pour l'élaboration des alliages de type Heusler, la maîtrise de la composition est très utile. La largeur du cycle d'hystérésis est fréquemment octroyée à des variations ou des substitutions dans la composition de l'alliage, même faible [44]. La température de transformation structurale M_s varie de façon linéaire avec le pourcentage atomique d'électrons de valence e/a . Afin de calculer le rapport e/a , on extrait les configurations électroniques des couches externes des différents éléments constituant le système d'alliage ; en prenant la concentration en électrons de valence des atomes pris individuellement et de la concentration globale de l'alliage. Nous noterons donc que les configurations électroniques donnent aux atomes la concentration en électrons de valence suivante : Ni = [Ar] 3d⁸ 4s², Mn = [Ar] 3d⁵ 4s² et Sn = [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p². Le nickel possède donc 10 électrons de valence, le manganèse 7 et l'étain 4.

La concentration atomique en électrons de valence e/a est obtenue à l'aide de l'équation suivante : pour l'exemple de l'alliage Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄

Équation 1.2:

$$\frac{e}{a} = \frac{10 * Ni \% at + 7 * Mn \% at + 4 * Sn \% at}{100}$$

Une relation linéaire entre la transition de phase structurale M_s et la valeur e/a , a été véhiculé dans la littérature [45]. Par ce moyen, les deux valeurs de e/a et M_s doivent suivre la règle et augmentent de manière monotone avec l'augmentation de e/a , et vice versa [46].

VI.2. Propriétés thermoélastiques des AMF

Les AMF sont particulièrement des matériaux fonctionnels dévoilant un comportement surprenant par rapport à d'autres matériaux habituels dits de structure. Lors de l'application d'une contrainte sur un alliage à mémoire de forme, sa réponse diffère en fonction de l'état initial qu'il y avait soit l'état austénitique ou martensitique [47]. La transition martensitique induite en appliquant cette contrainte, accorde aux alliages à mémoire de forme des propriétés thermomécaniques singulières : la pseudo élasticité pareillement connu sous le nom de super élasticité [48], les effets mémoire de forme simple et double sens[49] , effet amortissant [50]...

VI.2.1. L'effet mémoire simple sens

Cet effet s'effectue en quatre étapes (Figure I.10) :

- On refroidit l'échantillon à une température T inférieure à M_f , la transformation martensitique est effectuée alors par auto-accommodation des variantes et sans changement de forme par rapport à la phase haute température austénitique.
- L'échantillon est déformé à basse température (T inférieur à M_f). L'effet d'une contrainte sur l'échantillon martensitique donne lieu à un processus de réorientation des variantes de martensite. Dans ce mécanisme, la déformation observée est le résultat du déplacement des interfaces martensite/martensite. L'élimination de la contrainte laisse une déformation permanente.
- Quand on chauffe l'échantillon à une température $T > A_f$, il retrouve sa forme haute température.

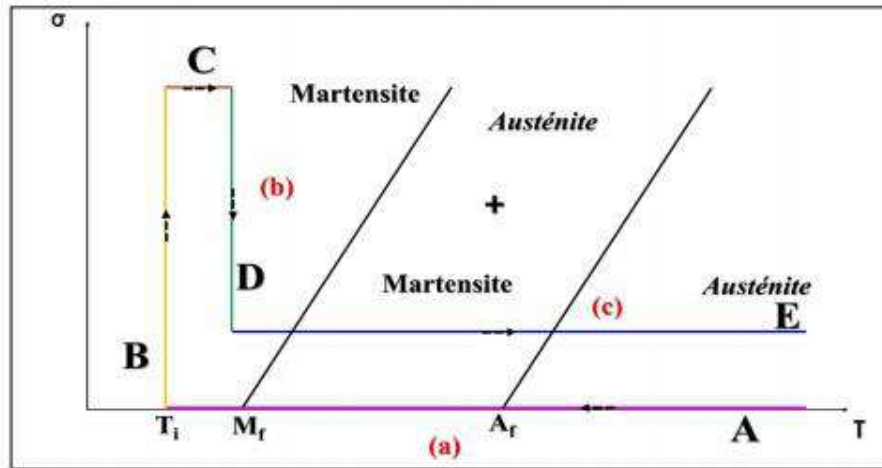


Figure I.10 : Chargement thermomécanique séquentiel permettant d'obtenir mémoire de forme simple sens [51].

VI.2.2. Effet mémoire de forme double sens

L'effet mémoire double sens convient à l'aptitude du matériau de connaître deux formes stables, une forme haute température (dans l'état austénitique) et une forme basse température (dans l'état martensitique). Le passage d'un état à l'autre (et inversement) engendre un changement de forme réversible [52], et est conquis par un simple changement de température [53].

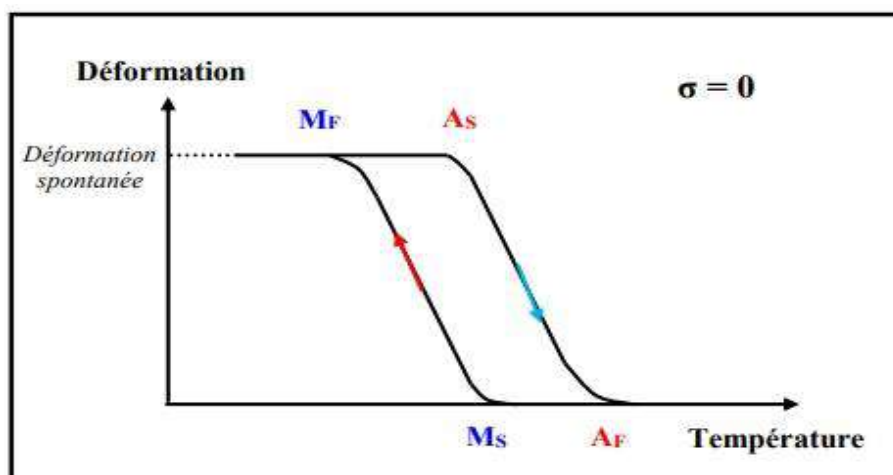


Figure I.11 : Effet mémoire double sens [51].

Le changement de forme impulsif est contemplé soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement en l'absence de sollicitation mécanique extérieure. Cet effet peut être emporté à la suite d'un traitement thermomécanique distinctif nommé « éducation ».

L'éducation de l'AMF se comporte en un cyclage de température sous contrainte constante ou en un cyclage en contrainte sous température constante. L'éducation conçoit des défauts de structure (surtout des dislocations) qui mènent à des contraintes internes favorisant les variantes de martensite orientées favorablement par cette contrainte. Un échantillon ainsi éduqué a la propriété de passer de la forme de l'austénite à celle de la martensite orientée et inversement, sous l'effet de la température (à contrainte nulle). C'est l'effet mémoire double sens.

Il est à noter que quelques applications profitent de cette propriété bien qu'elle soit plus pénible à maîtriser.

VI.2.3. Effet super-élastique

L'effet super-élastique dans les AMF est très fréquemment utilisé dans différentes applications. L'utilisation de manchons en alliage NiTi pour raccorder des tuyauteries hydrauliques sur des chasseurs F14, les arches dentaires, les montures de lunettes flexibles, etc [48]. Lorsque la contrainte est stoppée, la forme de l'échantillon se récupère entièrement [54]. Elle est de nature mécanique, et dépend également de la transformation martensitique. Cependant l'effet mémoire de forme est de nature thermique. Ainsi, la super-élasticité est achevée par l'application d'une contrainte croissante à une température bien déterminée ; supérieure à la température de transformation martensitique [43].

Elle se caractérise par une contrainte seuil σ_s (contrainte critique) qui dépend fortement de la température (c'est à dire elle évolue linéairement avec la température selon la loi de Clausius Clapeyron) et produit une déformation ε_{AM} recouvrable à la décharge, largement supérieure à la déformation élastique usuelle des métaux. Dans un essai de traction uni axiale (fig. I.12), on met en évidence trois domaines distincts.

- Aux contraintes inférieures à σ_s , l'austénite se déforme élastiquement.
- A partir de la contrainte de seuil σ_s la transformation de phase austénite/ martensite s'exécute en dessous d'une contrainte à peu près constante jusqu'à une déformation ε_{AM} qui est la déformation optimale réversible.

- Au-delà d'une contrainte σ_s la martensite se déforme élastiquement.
- A l'arrêt de la contrainte, le matériau retourne en austénite, car la martensite n'est pas stable thermiquement [48].

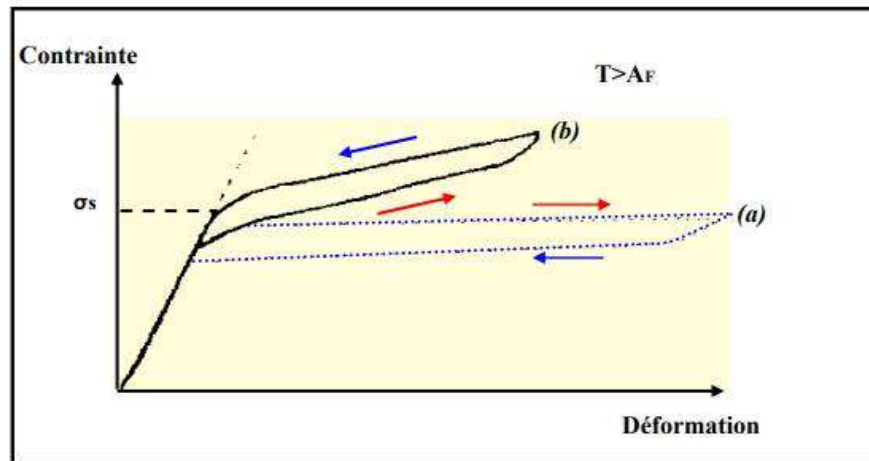


Figure I.12 : Effet super élastique, a) Monocristal

b) Polycristal [55].

Remarques :

- La température à laquelle se développe la déformation, a une grande importance : la contrainte exercée sur le matériau, pour le déformer, se déroule toujours en phase austénitique.

Les propriétés super-élastiques d'un AMF dépendent solidement du traitement thermomécanique antérieur. Un durcissement de la matrice, par exemple, permet d'appliquer une contrainte (σ_s) plus élevée sans induire une déformation plastique résiduelle et d'améliorer la résistance à la fatigue.

VI.2.4. Effet mémoire de forme par application d'une contrainte ou d'un champ magnétique

Conformément aux structures martensitiques, la phase basse température des matériaux de type Heusler Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn et Sb) expose une importante anisotropie cristalline. Si l'anisotropie est couplée à une importante mobilité des plans de macles, celle-ci peut favoriser la nucléation et la croissance d'une variante d'orientation

préférentielle lors de l'application d'une pression uni axiale. La croissance d'une variante unique dans l'état martensitique peut entraîner une grande déformation macroscopique (jusqu'à 10%) de l'échantillon. On parlera alors de réarrangement de variantes. Cette variante reste unique jusqu'à nucléation de l'austénite ou application d'une contrainte favorisant une autre orientation martensitique.

Le retour à la forme initiale se produit par chauffage dans la phase austénite. Cet effet est appelé effet mémoire de forme (AMF) Figure 1.13.

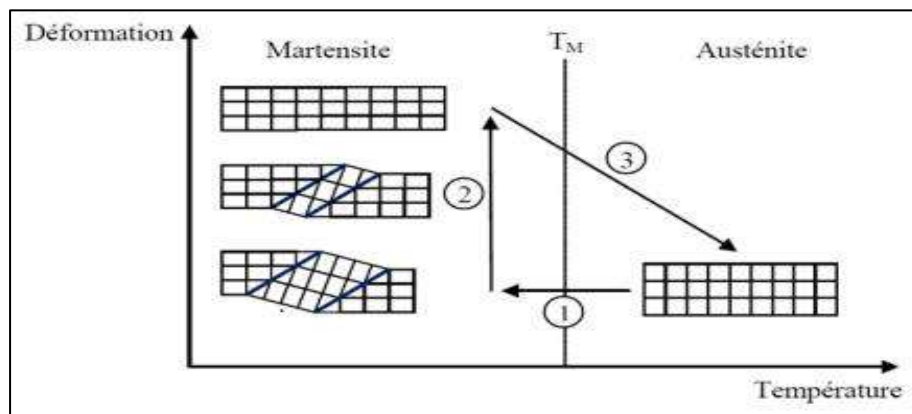


Figure 1.13 : Représentation schématique de l'effet mémoire de forme par variation de la température et des contraintes [56].

Lorsque la martensite possède une anisotropie magnéto cristalline couplée à une grande mobilité des plans de macles, l'application d'un champ magnétique peut également induire un réarrangement des variantes martensitiques [57]. On parle alors d'effet mémoire de forme magnétique (MFM). Il s'agit d'un réarrangement des variantes de la martensite maclée en faveur de la variante présentant une orientation avec un axe de facile aimantation dans la direction la plus proche de celle du champ magnétique. Lorsqu'on applique un champ magnétique, la variante avec l'axe de facile aimantation le plus avantageusement orienté portera une croissance, au détriment des autres variantes, par mouvement des plans de macles (voir Figure 1.14). Il est nécessaire que le champ magnétique surpasse une valeur critique pour laquelle la différence d'énergie Zeeman entre deux variantes dépasse l'énergie mécanique nécessaire au déplacement des atomes au voisinage du plan de macle, afin de générer le déplacement des plans de macles [58].

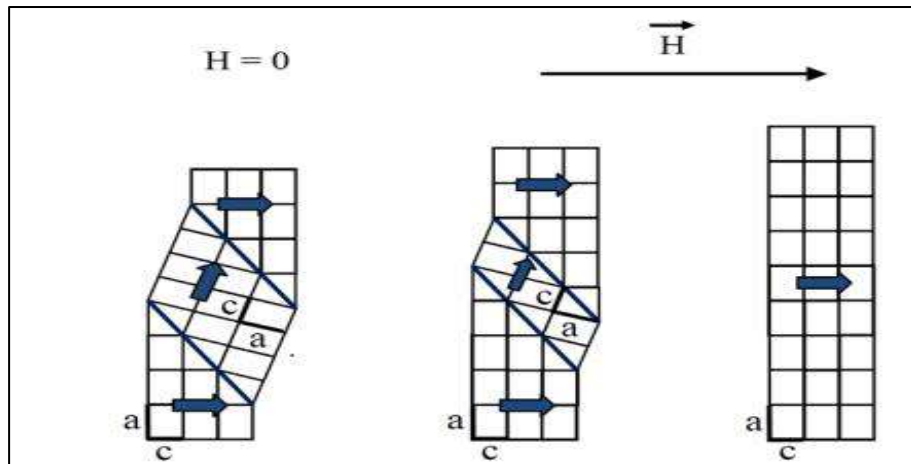


Figure I.14 : Représentation schématique du réarrangement de variantes martensitiques par application d'un champ magnétique extérieur - exemple d'une martensite pseudo-orthorhombique, avec c l'axe de facile aimantation [56].

VI.2.5. L'effet amortissant

Cet effet démontre l'aptitude des AMF à convertir l'énergie mécanique en énergie thermique par dissipation. Pour amortir les variations dans les systèmes mécaniques, on a recours à cette propriété. Le frottement intérieur f , qui représente le pouvoir amortissant du matériau, dépend de la température, de la fréquence, du niveau de déformation et bien sûr, du matériau et de son état interne. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, on constate, en fonction de la température, trois domaines dans lesquels le frottement intérieur prend des valeurs distinctes (Figure I-15) :

- Dans l'état austénitique, le frottement est faible ($f \approx 10^{-2}$) car il est dû au mouvement réversible des dislocations et des défauts ponctuels.
- Dans l'état martensitique, il est associé au mouvement réversible des interfaces entre variantes de martensites ($f \approx 10^{-3}$).

- Le frottement est élevé ($f \approx 10^{-2}$) lors de la transition de phase, et est associé au mouvement des plans d'habitat.

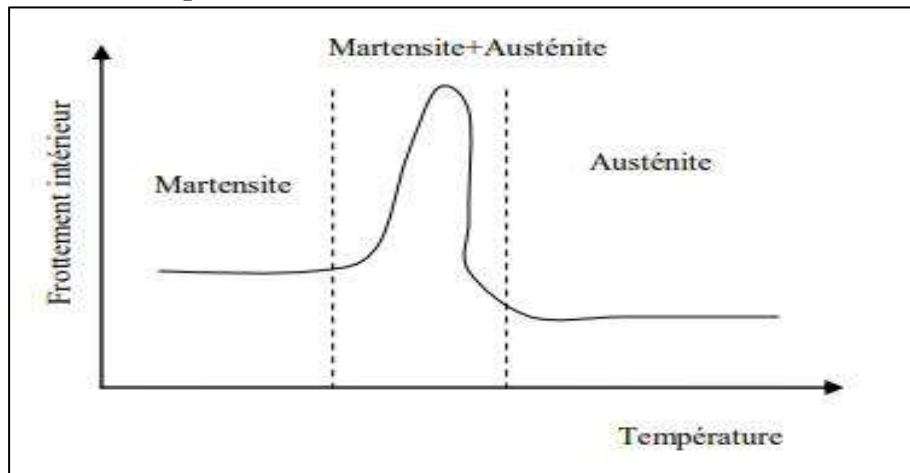


Figure I.15 : Effet amortissant [59].

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

VII. Propriétés induites par l'application d'un champ magnétique

VII.1. Différence d'états magnétiques

Il existe un autre type de SMA, appelé alliage ferromagnétique à mémoire de forme (FSMA), qui change de forme sous des champs magnétiques puissants. Ces matériaux présentent un intérêt particulier car la réponse magnétique a tendance à être plus rapide et plus efficace que les réponses induites par la température. Les composés ayant un système Ni-Mn-X avec X=In, Sn ou Sb, conquièrent la particularité d'avoir une phase martensitique présentant une aimantation moins faible même nulle que celle de la phase austénite. Il en découle alors deux phases avec une différence d'enthalpie magnétique d'autant plus significative que l'est la différence d'aimantation. Ces matériaux

présenteront alors diverses propriétés physiques, particulièrement dans le domaine de l'énergie. Quant aux matériaux de type Heusler Ni-Mn-X, les différents états magnétiques des phases austénites et martensites s'enchaînent du couplage entre les atomes Mn situés dans les sites Mn normaux (dits Mn1) et des atomes Mn substituant les atomes In (dits Mn2). L'importance de l'interaction entre les atomes de manganèse a été montrée par différentes simulations [60]. Par ailleurs, l'application d'un champ magnétique sur un alliage d'Heusler de type Ni-Mn-X (X=In, Sn et Sb) emmène la température de transformation structurale vers les basses températures afin de stabiliser la phase la plus magnétique. Ainsi, un exemple d'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour un monocristal de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ avec son cycle d'hystérésis, est représenté sur la Figure 1.16. On déduit que les températures de transitions se déplacent vers des valeurs de températures plus basses suite à l'application d'un champ magnétique de 7 Tesla.

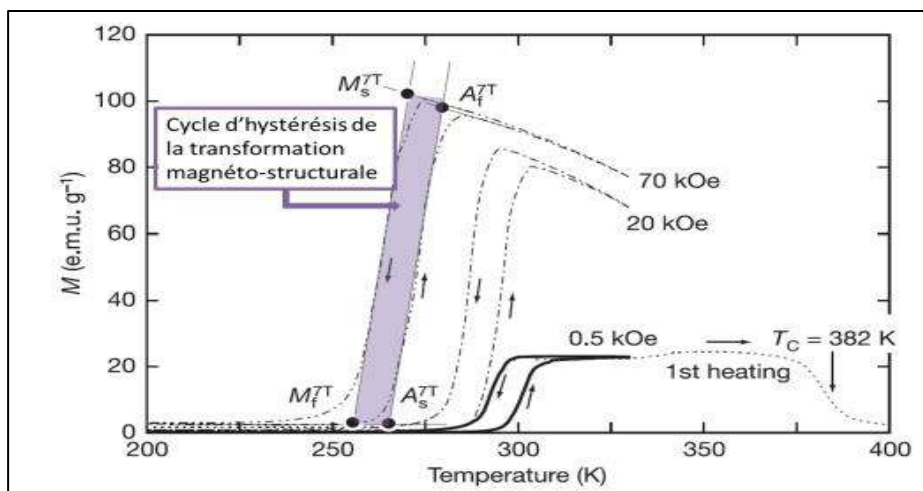


Figure 1.16 : Evolution de la température de transformation structurale et du cycle d'hystérésis, en fonction du champ magnétique appliqué [61].

VII.2. L'effet magnétocalorique (EMC) et la réfrigération magnétique

L'effet magnétocalorique (EMC) a été aperçu pour la première fois par le physicien allemand E. Warburg en 1881 dans le Fer [62]. De façon générale, la réfrigération magnétique est reposée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui peut être expliqué par le réchauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa

désaimantation. De plus, ce procédé de réfrigération est privilégié d'être plus écologique que d'autres procédés ayant éventuellement dégager des gaz toxiques. Quant au système de réfrigération traditionnel, on procède avec un gaz auquel on lui subit des cycles de compression / détente ce qui conduit à son réchauffement puis son refroidissement. Semblablement, nous tentons de réaliser un système de réfrigération magnétique dans lequel un matériau détenant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation (fig. I.17). C'est à dire, l'application d'un champ magnétique à température constante à un matériau paramagnétique ou ferromagnétique, engendre une orientation des moments ou des domaines magnétiques dans la direction du champ. A ce stade, l'entropie magnétique diminue ainsi que l'entropie totale puisque la température reste constante (ΔS , changement d'entropie). Ceci s'exprime par l'effet magnétocalorique direct (ou exothermique). Dans des conditions adiabatiques, lorsqu'on élimine le champ magnétique, l'entropie du réseau diminue afin de garder constante l'entropie du système et compenser l'augmentation de l'entropie magnétique. On aboutit alors à une diminution de la température (ΔT ad, changement de température adiabatique).

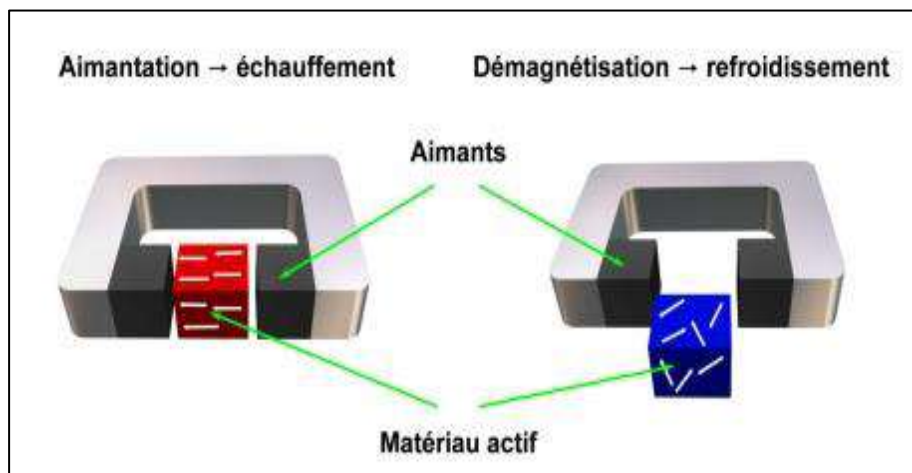


Figure I.17 : Schéma du principe de l'effet magnétocalorique [63].

VII.2.1. La réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique consiste à produire du froid sous l'effet d'un champ magnétique. C'est une application ayant un potentiel très important. Connaissant l'effet de base, aimantation \equiv réchauffement / désaimantation \equiv refroidissement, on aperçoit

l'analogie avec la technologie classique de refroidissement par compression / détente d'un gaz. Cette similitude est illustrée dans la figure I.18.

Le principe de la réfrigération magnétique comporte quatre étapes :

- a- le matériau magnéto réfrigérant est dans un état désordonné à une température initiale.
- b- l'application d'un champ magnétique entraine sa mise en ordre accompagnée par l'élévation de sa température.
- c- cet excédent de température est évacué par un fluide frigoporteur.
- d- l'annulation du champ: désordonne le matériau et provoque la chute de sa température (refroidissement).

Ensuite le froid généré est récupéré pour refroidir et ainsi, le matériau magnéto réfrigérant retourne à son état initial à la température T_i .

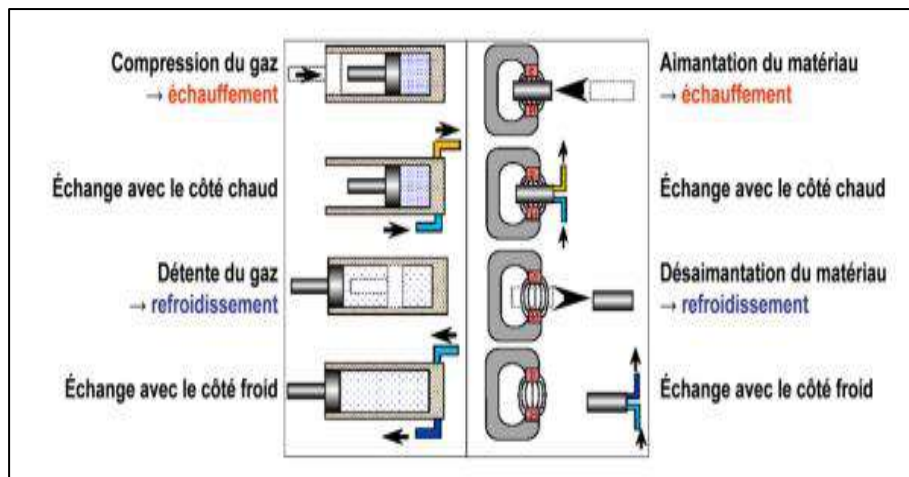


Figure I.18 : Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique [63].

VII.2.2. Effet magnétocalorique direct et inverse

L'effet magnétocalorique (EMC) se produit aux alentours de la température où de grands changements de l'aimantation peuvent se produire. Les capacités acquises d'un matériau vis-à-vis de l'EMC se caractérisent par l'amplitude de ΔT_{ad} et ΔS_M . Souvent, un matériau ferromagnétique possédera une forte EMC près de sa température de Curie. De même, lors de la transformation structurale passant à un état magnétique, une forte EMC est également observée.

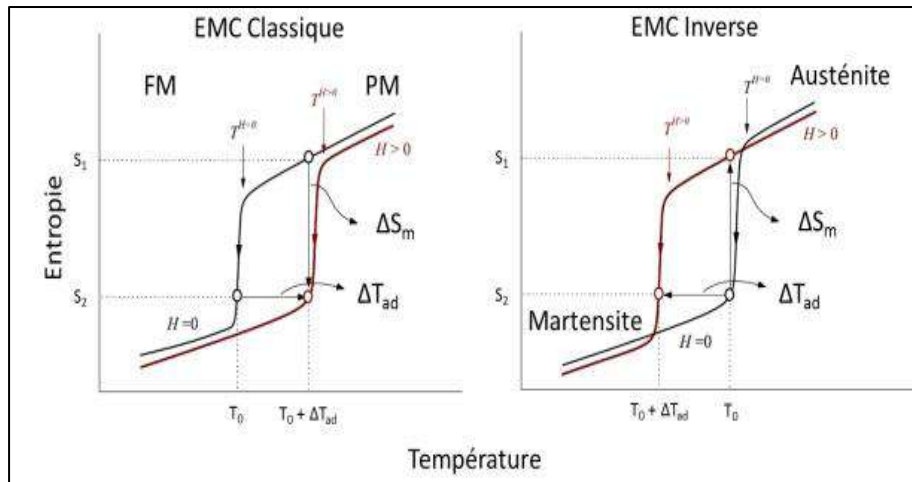


Figure 1.19 : Évolution de ΔT_{ad} et ΔS_M lorsqu'un champ magnétique est appliqué, dans le cas de l'effet magnétocalorique classique et inverse [64]

L'application d'un champ magnétique déplace la température de transformation vers les hautes températures dans le premier cas (température de Curie), alors que dans le second cas (transformation M-A), elle déplace les températures de transformation vers les basses températures (Figure 1.19). Puisque, l'entropie magnétique diminue sous champ, donc l'entropie à champ nul est supérieure à celle avec un champ pour les deux cas. La situation est plus complexe pour l'EMC inverse, dans lequel, l'application d'un champ magnétique dans l'état martensitique et pendant la transition va promouvoir la nucléation de la phase austénitique tout en augmentant en même temps l'entropie du système puisque l'entropie de la martensite est inférieure à celle de l'austénite. Les flèches rectilignes verticales et horizontales, illustrés sur la figure I.19 symbolisent l'effet de l'application d'un champ magnétique dans des conditions isothermes ou adiabatiques. Pour le cas de l'EMC classique ou direct, ΔT_{ad} est positif et ΔS_M est négatif, pour le cas de l'EMC inverse ΔT_{ad} est négatif et ΔS_M est positif. De façon globale, l'effet magnétocalorique est, défini comme étant la variation adiabatique de température (ΔT_{ad}) ou la variation isotherme d'entropie magnétique (ΔS_M) d'un solide placé dans un champ magnétique variable.

VIII. Les alliages à mémoire de forme de type Heusler Ni-Mn-Sn

VIII.1. Structure cristallographique des différentes phases

Les matériaux de type Heusler sont des alliages intermétalliques. D'après la bibliographie, Il existe plus de mille compositions référencées [65]. La particularité primordiale des alliages Heusler de type Ni-Mn-X (X=Sn, In, Ga...) est d'avoir une transition structurale depuis une phase de haute symétrie, cubique, appelée austénite, vers une phase de symétrie moindre, appelée martensite, qui peut être tétragonale non modulée ou modulée (monoclinique, orthorhombique). Cette partie a pour but d'énoncer les différentes approches utilisées pour démontrer les deux phases austénitique et martensitique et les transitions existants entre eux.

VIII.1.1. La phase austénite

La phase austénite, nommée phase mère, est la phase dont la structure est la plus simple, facilement identifiable et la plus décrite dans la littérature. Les Heusler cristallisent dans une maille cubique, dite de type $L2_1$, du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites c que l'on peut différencier en deux autres sites c1 (en bleu clair) et c2 (en bleu foncé) qui s'alternent périodiquement (le site c2 est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), l'atome Y sur les sites b (en orange) et l'atome Z sur les sites a (en violet) de la structure $L2_1$, comme dévoilé sur la figure I.20 [65]. Il s'agit de quatre réseaux cubiques faces centrées interpénétrés occupés chacun par un élément chimique. Elle peut être pareillement identifiée comme une maille cubique centrée, dont le paramètre de maille est deux fois plus petit que la maille globale, formée par des atomes X et en son centre, on y trouve, une fois sur deux de manière régulière, l'élément Y ou Z. Dans le cas de la non-stœchiométrie, la phase austénite peut présenter aussi une structure B2. Ainsi, on définit les paramètres d'ordre des structures B2 et $L2_1$ déterminés à partir des relations suivantes :

$$(I_{200}/I_{220})_{\text{exp}} = S_{B2}^2 (I_{200}/I_{220})_{\text{th.}} \quad (1)$$

$$(I_{111}/I_{220})_{\text{exp}} = [S_{L21} (3 - S_{B2}/2)]^2 (I_{111}/I_{220})_{\text{th.}} \quad (2)$$

Où le $I(hkl)$ représente l'intensité du pic de Bragg, les indices de Miller (hkl) et les suffixes « exp » représentent les valeurs d'intensité obtenues expérimentalement et « th » les valeurs simulées théoriquement, respectivement. SB2 et SL2₁ correspondent respectivement au degré d'ordre de B2 et L2₁[66].

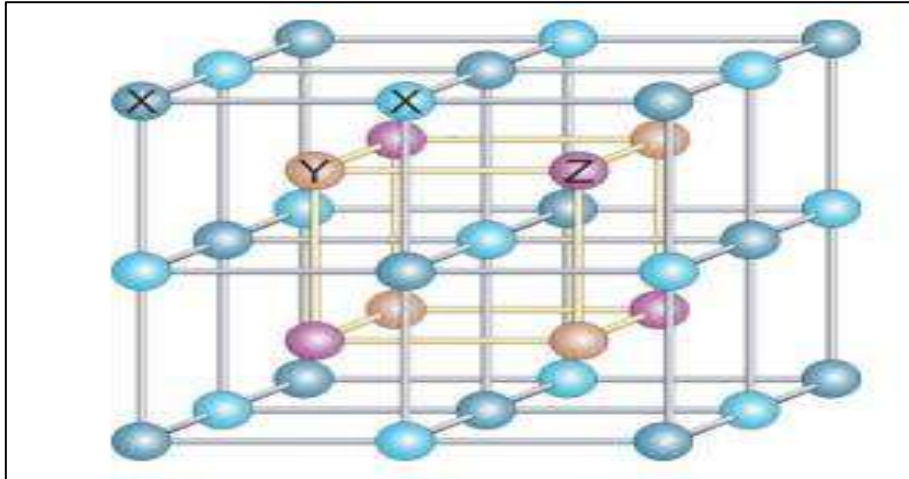


Figure I.20 : Représentation schématique d'un alliage de type Heusler de type X₂YZ de la structure L₂₁[65].

VIII.1.2. La phase martensite

La structure de la martensite non-modulée peut être tétragonale, monoclinique (modulée ou non modulée) ou orthorhombique (modulée ou non modulée). Dans la littérature, pour les alliages de type Heusler X₂YZ, la martensite possède une structure L1₀ (figure I.21). C'est une maille quadratique issue de la déformation de la maille cubique L2₁ de la phase austénitique. Le groupe d'espace de cette structure est P4/mmm. Une caractéristique importante de cette structure est le rapport des paramètres de maille c/a [67]. D'une maille austénite cubique peut découler une maille martensitique suivant principalement trois directions orthogonales, comme montré sur la figure I.22 [68]. Chacune de ces directions forme un domaine martensitique. Ensuite, chaque domaine martensitique peut être maclé en variantes [69].

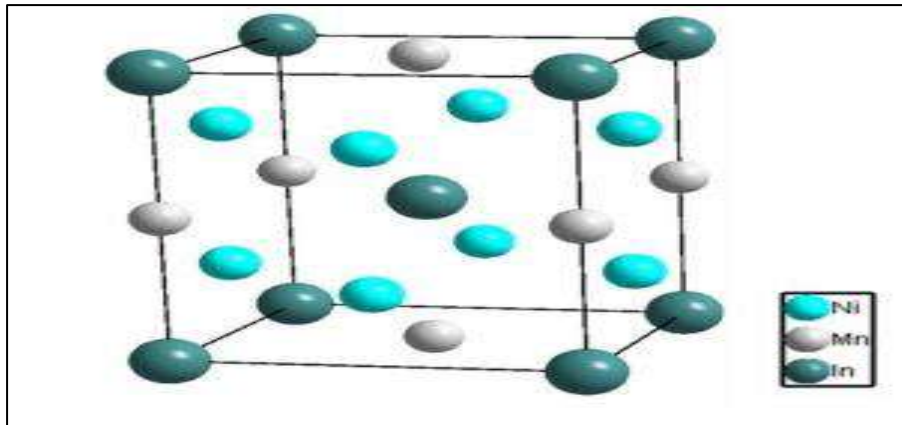


Figure 1.21 : Représentation structurale de la martensite tétragonale (non modulée) [65].

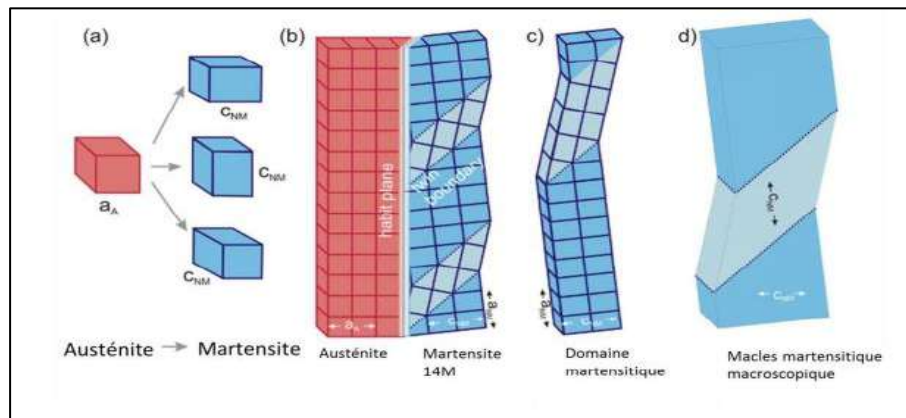


Figure 1.22 : a) Transformation M-A suivant trois directions formant trois domaines, b) représentation de la martensite modulée 14M et du plan d'habitat la séparant de l'austénite, c) domaine martensitique, d) macles martensitiques d'échelle macroscopique [68].

La martensite peut également présenter une modulation de structure. La modulation de structure est appelée 10M lorsque les plans (110) reviennent à leur position initiale toutes les 5 couches et 14M lorsque la périodicité est accomplie sur 7 couches [68], comme illustré sur la figure 1.23[70]. Ces structures peuvent être reconnues et différenciées grâce à des analyses par diffraction des rayons X ou par neutrons [71].

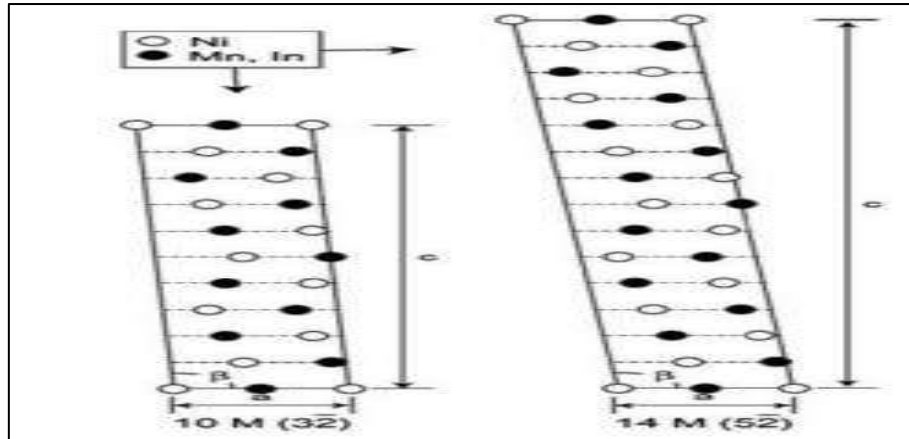


Figure I.23 : Représentation schématique des structures de modulation 10M et 14M pour un exemple d'alliage Heusler [70].

IX. Les applications industrielles des alliages à mémoire de forme AMF

Malgré que les AMF aient un prix relativement élevé et présentent une difficulté de mise en œuvre, leurs propriétés spécifiques dévoilées prouvent des applications dans divers domaines (médicales, aéronautiques, actionneurs, etc.) [14].

Quelques exemples concrets d'utilisation sont décrits ci-après.

IX.1. Applications biomédicales

Le domaine biomédical présente l'un des secteurs majeurs des applications de ces alliages. Ces applications sont classifiées en deux grandes catégories : les implants en se basant sur la biocompatibilité et les instruments chirurgicaux en reposent sur l'effet super élastique [72]. Lors de l'utilisation des agrafes, il s'agit d'appliquer une contrainte de compression sur les fragments d'os pour resserrer les parties ouvertes et accélérer la reconstruction osseuse (Fig. I.24.a). Les stents en Ni-Ti utilisent eux aussi le même principe, ils peuvent être insérés en déformation (état martensitique) dans l'organisme (vaisseaux sanguins). Lorsqu'ils sont exposés à la circulation du sang chaud ils reprennent leurs formes initiales en produisant un élargissement des vaisseaux afin d'empêcher l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère (Fig. I.24.b). Ils peuvent

supporter des centaines de millions de battements de cœur durant plusieurs années sans se briser. Les AMF sont employés également en orthodontie pour les arches des appareils dentaires comme montré dans la figure (Fig. I.24.c). Pareillement, les pinces chirurgicales à régulateurs de force (Fig. I.24.d). Ces dispositifs médicaux sont composés de fils en Ni-Ti (nitinol) qui utilisent l'effet super élastique et assurent un déplacement à effort constant.

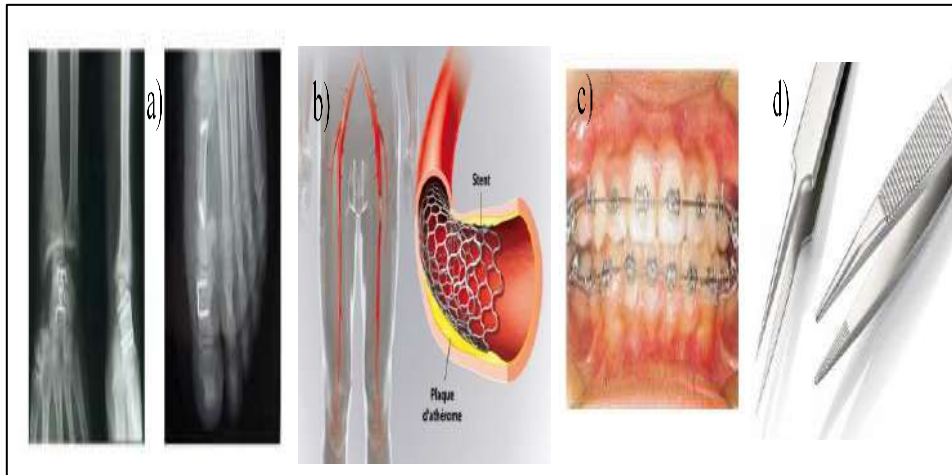


Figure I.24 : a) Agrafes d'ostéotomie, b) stent vasculaire et c) arche pour appareil dentaire, d) pince chirurgicale [73].

IX.2. Applications aérospatiales :

A son tour, le domaine aérospatial a bénéficié des applications des AMF. L'industrie aérospatiale doit minimiser le volume et le poids de toutes leurs composantes afin de minimiser les coûts de lancement. Puisque les AMF offrent un rapport force / densité et énergie / poids excellent, ils sont des outils par excellence. Prenant l'exemple du télescope Hubble. Ce télescope, lancé en avril 1990, possédait des actionneurs en AMF (reprise de forme) pour le déploiement des panneaux solaires nécessaires à l'alimentation électrique des composantes électroniques.

Aussi, les avions F14 de combat utilisaient des manchons de raccordement en Ni-Ti pour les circuits hydrauliques en titane, et c'était un grand succès parce qu'elle était la solution unique (Fig. I.25.a). En réalité, les tubes en titane sont très pénibles à souder, et justement l'application de ces manchons à mémoire de forme a permis de pivoter la difficulté de manière simple et efficace. Cette application date de 1969 et fut mise au point par la société Raychem [74]. Pareillement, l'entreprise Boeing en collaboration

avec Texas A&M University, a développé des chevrons de réacteur d'avion à géométrie variable, ceci permet d'ajuster l'écoulement des gaz de combustion en fonction des conditions de vol et permet de réduire les nuisances sonores (Fig. I.25.b).

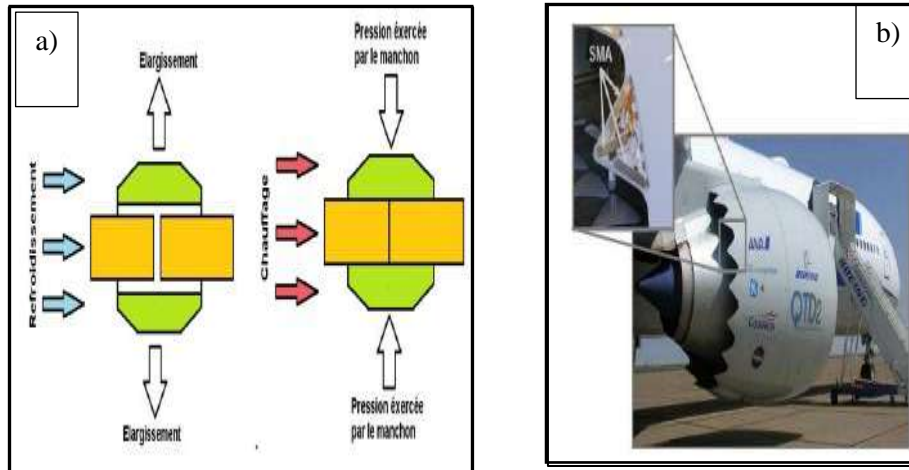


Figure I.25 : a) Manchon de raccordement, b) Dispositif permettant de modifier la forme du réacteur de Boeing [75].

IX.3. Applications en actionneurs :

L'utilisation des AMF dans divers applications n'est cependant liée qu'à la propriété de variation de forme en fonction de la température. Dans le cas des actionneurs, les fils en alliage à mémoire de forme sont utilisés soit en traction, soit sous la forme d'un ressort. Un actionneur constitue le composant actif mécaniquement d'une chaîne d'asservissement d'une grandeur contrôlée par le déplacement d'une pièce. L'utilisation du ressort ou du fil en traction est déterminée par les caractéristiques de force, d'allongement et d'encombrement. Un même fil, utilisé en traction, permet d'obtenir un encombrement réduit et une force importante alors que son allongement sera de faible amplitude. Par contre, utilisé comme ressort, il donne un allongement plus grand alors que sa force est réduite et que son encombrement est plus important. L'emploi des fils en alliages à mémoire dans les actionneurs permet d'obtenir une force importante pour un poids réduit. Il existe également un vif intérêt pour l'utilisation des SMA pour diverses applications d'actionneurs dans les moteurs à réaction commerciaux, ce qui réduirait considérablement leur poids et augmenterait leur efficacité. Le secteur industriel utilise la reprise de forme des AMF afin de créer des actionneurs les plus

compacts possibles. Par contre, on utilise aussi les AMF pour leur effet amortissant et leur effet super élastique. En robotique, l'utilisation de micro actionneurs est courante. Par exemple, la figure I.26 montre une main artificielle utilisant les AMF.



Figure I.26 : micro actuateur pour la robotique [76]

IX.4. Applications automobiles :

Dans le domaine de l'automobile, les AMF peuvent servir d'activateurs électriques (déclenchement par un passage de courant) ou thermiques (déclenchement par variation de température). Comme ils peuvent être aussi utilisés sous forme de ressorts, de film mince ou de fil, permettant la fabrication de soupapes pneumatiques consacrées au contrôle du débit ou au réglage de la pression.

IX.5. Autres applications :

IX.5.1. Textiles et cuirs :

Grâce à la super élasticité, les chapeaux et les chaussures se maintiennent et ne se déforment pas. Ils reprennent encore plus facilement leur forme normale, et cela améliore le confort.

IX.5.2. Lunetterie :

L'exploitation de la propriété de super élasticité permet d'utiliser les AMF dans la lunetterie. Ainsi, les branches des lunettes en Ni-Ti ou en alliage cuivreux sont beaucoup plus résistantes et jouissent d'une grande flexibilité.

IX.5.3. Applications de sécurité :

Des trappes d'évacuation de fumée pour des locaux (immeuble, usine) ; un actionneur en AMF double sens déclenche l'ouverture de la trappe dès que la température critique est dépassée (incendie). Le retour à une température normale provoque la fermeture de la trappe.

- Des sprinklers d'extinction d'incendie ; un ressort en AMF se déclenche dès que la température critique est atteinte (65°C), permettant le passage de l'eau.

- les AMF sont utilisés aussi, pour des systèmes de régulation de température dans les serres, les systèmes de climatisation, les régulations de température dans les chauffe-eaux, les valves thermostatiques de radiateur, etc...

IX.5.4. Applications en robinetterie :

Des robinets mitigeurs ont été commercialisés. Le système de ressort antagoniste en alliage Ni-Ti permet de piloter la régulation de la température de l'eau en sortie ; eau chaude-eau froide afin d'empêcher les changements brusques de température à l'ouverture du robinet.

IX.5.5. Panneaux solaires

Certains panneaux solaires de satellites utilisent des composants en AMF simple sens. Une fois dans l'espace et sous l'action de la chaleur du rayonnement solaire, le panneau se déploie et alimente ainsi le satellite.

IX.5.6. Tuyauterie

La première application commerciale destinée aux consommateurs était un couplage à mémoire de forme pour la tuyauterie, par exemple les canalisations de pétrole pour les

applications industrielles, les conduites d'eau et les types de tuyauteries similaires pour les applications grand public / commerciales.

IX.5.7. Télécommunication

Une autre application était un actionneur autofocus (AF) pour un téléphone intelligent. Plusieurs sociétés travaillent actuellement sur un module de stabilisation optique d'image (OIS) piloté par des fils en AMF.

IX.5.8. Application en réfrigération magnétique

Un autre type d'application des AMF est envisagé dans le domaine de la réfrigération magnétique.

- Les Heusler substitués avec du Sn ou du Fe peuvent être considérés comme les plus prometteurs pour la réfrigération magnétique. La majorité des matériaux présentés jusqu'à maintenant souffrent de problèmes liés à l'oxydation et à la corrosion. En comparaison, l'emploi d'oxydes, qui sont intrinsèquement moins sensibles à ces phénomènes, serait donc avantageux. Ainsi, quelques oxydes, en particulier l'oxyde d'euporium (EuO) ou des spinelles ont vu leurs EMC caractérisés avant même 1997 [77].
- Dans les réfrigérateurs ménagers, il est nécessaire d'obtenir une grande différence de température allant jusqu'à 40 K. la réfrigération par évaporation est une méthode compétitive tout en impliquant des arguments concernant l'énergie et l'environnement et rendre les réfrigérateurs ménagers moins grandes et moins couteuses [78].

Résumé du chapitre

Une étude bibliographique des alliages à mémoire de forme a été exécutée. D'une part le comportement des alliages à mémoire de forme usuels tel que la super élasticité, l'effet mémoire de forme simple et double sens. D'autre part nous nous sommes intéressés aux alliages à mémoire de forme de type Ni-Mn-Sn avec l'ajout d'un quatrième élément. Ces alliages, comme les AMF usuels, se distinguent des autres alliages par un comportement thermomécanique qui a pour origine la transformation de phase martensitique. En principe, tous les alliages à mémoire de forme arrivent tous à effectuer des effets de mémoire de forme. L'effet souhaité est la tâche de la technologie de fabrication des AMF tout en ajustant les températures de transformations et des états magnétiques tels que nous l'espérons. Ceci nous permet de mieux comprendre les mécanismes de transformation de phase de ces alliages.

CHAPITRE II
Matériaux et
Techniques
Expérimentales

CHAPITRE II

Matériaux et Techniques Expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre nous dévoilons en premier lieu, les étapes essentiels pour élaborer un alliage Ni-Mn-Sn-X (X= Cu, Pd, Ti). Ensuite, nous abordons en deuxième lieu, les différentes techniques de caractérisations et les protocoles expérimentaux qui ont été exécutés. Pour aboutir à la synthèse de nos alliages, on procède par deux méthodes. Le four à l'arc (arc-melting) et la trempe rapide sur roue (melt-spinning).

II. Matériaux étudiés et leurs méthodes de préparation

Dans ce travail, nous avons choisi des alliages à base de Nickel et Manganèse avec des compositions bien étudiées dès le départ. Les caractéristiques des éléments de base des alliages élaborés sont réunies au tableau II.1. La fusion d'alliages à mémoire de forme demande de relever plusieurs défis technologiques. Ces éléments étant réputés de posséder une très forte concordance avec l'oxygène et l'azote, donc, la fusion devra se faire forcément sous atmosphère inerte pour prévenir l'oxydation de l'alliage. La fusion par arc est une technique qui permet de fondre des éléments chimiques à haut point de fusion tout en évitant le contact entre le métal dans son état liquide et le creuset en cuivre (appareillage), et empêchant donc toute contamination. La fusion a été effectuée sous atmosphère inerte d'argon obtenue après un cycle successive de balayage à l'argon et de vide primaire dont le protocole est décrit ci-dessous.

- Un vide primaire est effectué à l'aide d'une pompe à eau. L'atmosphère restante est alors composée d'oxygène et d'azote.
- L'enceinte est ultérieurement chargée d'argon. L'atmosphère est alors composée majoritairement d'argon mais avec une quantité autant importante d'oxygène et d'azote.
- Ensuite, un vide primaire est de nouveau exécuté, l'atmosphère résiduelle est alors constituée généralement d'argon. Ce processus est répété plusieurs fois pour conquérir

une atmosphère extrêmement pure en argon. Subséquemment, la fusion est achevée sous pression atmosphérique d'argon pure.

II.1. Elaboration des massifs

A partir des métaux commerciaux avec une pureté élevée, 99,8% au minimum (tableau II-1), l'élaboration des alliages a été exécutée en deux étapes. Au cours de chaque étape soit l'élaboration de fusion ou l'hypertrempe, une attention singulière sera réservée à la propriété du matériel. Le pesage des morceaux de différents alliages étudiés sont faits par une balance électrique (OHAUS, précision 0, 0001g), pour une masse totale d'environ quatre grammes afin d'atteindre la composition stœchiométrique souhaitée. Durant la première étape, on a recours à la fusion des différents métaux purs. Ainsi, des alliages massifs sous forme de boules cylindriques (Fig. II.1c) ont été conçus, à partir de morceaux de métaux initiaux (Fig.II.1a), dans un Edmund Bühler Arc melter MAM 1. Les morceaux de métaux sont disposés sur une moule en cuivre (Fig. II.1b), celle-ci est rafraîchie par un flux d'eau (circuit d'eau) permettant d'améliorer l'homogénéité chimique et physique des matériaux. La fusion sous atmosphère d'argon sera exécutée grâce à un arc électrique qui s'établit entre le matériau et l'électrode en tungstène. Un générateur est ainsi nécessaire, pour produire un arc électrique allant de 20 jusqu'à 400 A. Chaque lingot cylindrique est refondu cinq fois pour assurer la fusion et l'homogénéité des métaux entre eux. Pour ce fait, une forte tension électrique entre l'électrode et le matériau est appliquée. Cette tension fait jaillir un arc électrique ayant engendrer une température pouvant atteindre 3600 °C pour faire fondre les métaux.

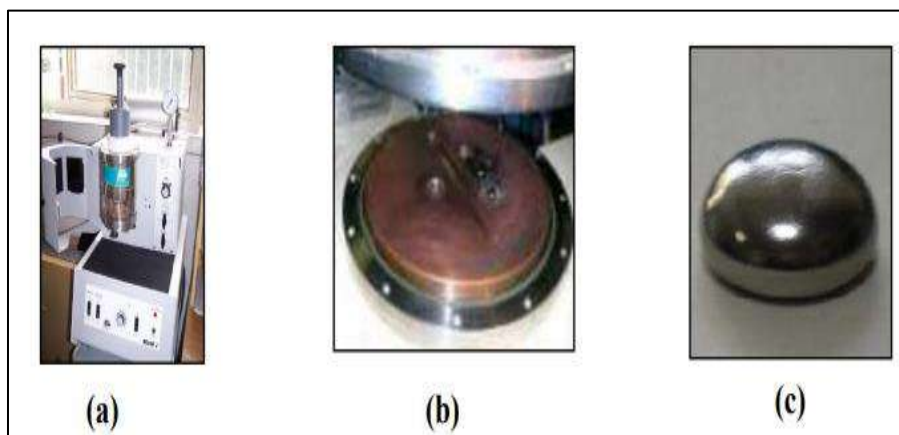


Figure II.1 : Figure II.1: (a) Arc Melting, (b) Moule en cuivre, (c) Alliage élaboré.

Après l'obtention des alliages sous forme de massifs, un deuxième procédé, est indispensable pour préparer des alliages sous forme de rubans afin de pouvoir caractériser nos compositions.

II.2. Préparation des rubans par trempe sur roue (Melt-Spinning)

La trempe sur roue (Melt-spinning en anglais) est le deuxième procédé de fabrication des alliages métalliques de type AMF, c'est une technique de refroidissement rapide. C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre. Avec des vitesses de refroidissement pouvant atteindre 10K/s (d'où vient le terme hypertrempe), elle est utilisée pour cette raison dans la préparation des rubans métalliques. L'alliage sous forme de boule (provenant de l'arc) est fondu dans la buse par induction. La manipulation nécessite une température convenablement importante afin de réduire la viscosité de l'alliage, ce qui favorise le figeage au moment de l'élaboration. Plus précisément, Le dispositif utilisé se constitue d'un réservoir de liquide chaud (métal fondu dans notre cas), éventuellement sous pression, auquel coule un filet de métal fondu qui, immédiatement lors de sa chute entre en contact avec un cylindre en cuivre (une roue) (Fig. II.2 a-b). Cette roue tourne à grande vitesse. Elle est rafraîchie, avec un autre fluide froid, azote liquide ou circuit d'eau.

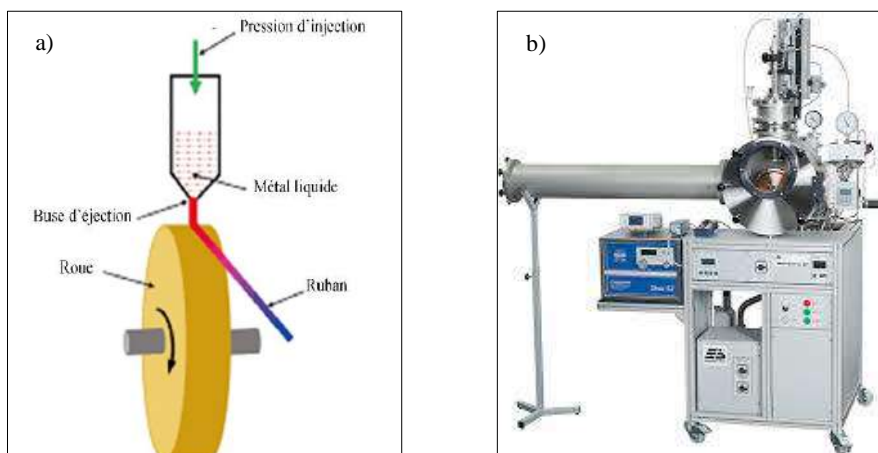


Figure II.2 : (a) Schématisation du dispositif de coulée de métal sur une roue tournante, (b) Machine Edmund Bühler Melt Spinner.

La mise sous surpression d'argon est responsable de l'éjection du métal liquide (le liquide est injecté en filet comme avec une seringue). A ce stade, le liquide se solidifie très rapidement au contact de la roue et peut créer ainsi, un ruban ferme. En réalité, les rubans hyper-trempés arborent deux faces dissemblables. La face en contact direct avec la roue, présente une surface mate car elle subit la plus grande vitesse de refroidissement, tandis que, l'autre face refroidit au contact de l'air et présente un aspect brillant. Ce dispositif est fréquemment utilisé avec du métal liquide et permet alors de réaliser des rubans minces de l'ordre de 10 μm d'épaisseur (Fig. II.3). Quant à la largeur du ruban, est de l'ordre de quelques millimètres et peut excéder sans problème le centimètre dans certains cas.



Figure II.3 : Aspect visuel des rubans.

II.2.1. Constituants principaux de la machine Melt Spinning

- La roue (substrat)

Il est nécessaire de choisir un matériau qui pourra absorber la chaleur du ruban aussi vite que possible, à vrai dire haute conductivité thermique, pour former le ruban. Elle est choisie donc d'être en cuivre. Son diamètre est de 200 mm, assez étendu afin d'avoir des vitesses de refroidissement assez importantes, son épaisseur est de 10 mm. La surface de la roue servant de substrat au liquide est polie jusqu'au grain 500 microns, puis, nettoyée par l'acétone à chaque utilisation.

- Le moteur électrique

Le rôle de moteur électrique est d'entraîner la roue servant de substrat au jet du liquide. Celui-ci a été choisi avec une puissance de 1,5W assez suffisant et assure une vitesse initiale de rotation de 1400 trs/min qui est relativement faible pour nos expériences. L'interposition des variateurs et multiplicateurs de vitesse permet d'atteindre une vitesse maximum de 4500 trs/min.

- Une bouteille d'argon

La bouteille d'argon est accolée au tube à quartz à l'aide d'un tube élastique et d'un accessoire bien adapté à la fixation des deux éléments. Cette bouteille est équipée d'un manomètre de réglage de pression permettant d'éjecter le métal fondu à travers la buse tombante sur le substrat avec une pression décidée.

- Tube à quartz

Le tube à quartz est adapté comme un creuset pour la fusion de l'alliage, vu que sa longueur s'assemble mieux au four en résistant à la température élevée et ne réagit pas avec nos alliages. Dans notre cas, sa longueur est de 300 mm, son diamètre est de 10 mm, et son épaisseur est d'environ 1 mm. A son extrémité nous avons mis un orifice (buse) de diamètre (1–1,5 mm) qui aide à l'écoulement du métal fondu.

- Système d'induction magnétique

Le four est constitué d'une chambre en brique réfractaire employée à la fois comme un support et un isolant aux fils à résistance chauffante. Cette brique est taillée à la meule et percée d'un trou de diamètre légèrement supérieur à celui du tube en quartz dans lequel se réalise la fusion du métal préalable à la solidification rapide.

II.2.2. Influence des conditions expérimentales

Les rubans élaborés par la technique du melt-spinning se présentent différemment soit à l'état microscopique ou macroscopique suivant les conditions techniques d'élaboration : état de surface de la roue, diamètre de la buse, distance buse-roue, longueur de contact, pression d'éjection du gaz, vitesse de la roue. Par conséquent, il est indispensable de les préciser.

II.2.2. a. Influence de l'état de surface de la roue

Les rubans élaborés présentent deux faces, dont l'une est en contact directe avec la roue, qui mène à des surfaces plus ou moins rigoureuses (rugosité moyenne) suivant le degré de polissage de cette roue. Cette face comporte des irrégularités constamment distribuées et non enfoncées. Ceci s'explique par la formation de bulles de gaz localisés sur les sillons de rugosité du substrat. Les défauts ainsi, créés par les bulles de gaz claustrées sont d'autant plus importants que les sites de nucléation sont nombreux. Inversement, si la roue est parfaitement polie, les sites de nucléation sont moins abondants mais. Dans des cas extrêmes, quand le ruban est de faible épaisseur, les cupules peuvent déboucher sur la face des rubans et on conquiert un ruban poreux. L'emprisonnement des bulles de gaz entre la roue et le ruban limite le coefficient du transfert thermique. Pour notre cas, la roue en cuivre de diamètre 20 cm et de largeur 12 mm, a été polie au papier Emery jusqu'au grain 500 microns.

II.2.2. b. Influence de la distance buse-roue

Lors de l'écoulement de l'alliage fondu sur le substrat (la roue), On différencie deux cas

1) Si la buse est adjacente à la roue, l'écoulement sera lent et le liquide risque d'être refroidi avant la trempe à cause de la formation d'une flaque. Pour se débarrasser de cette menace, on peut accroître la pression du liquide fondu et la distance buse-roue.

2) Si la buse est trop loin de la roue, on risque de refroidir l'alliage avant son contact avec la roue, ou au aussi, il aura le temps de se cristalliser même imparfaitement. Pour y remédier, il faut hausser la température au-dessus de T_f . Pour notre cas nous avons procédé avec une distance variante entre 1,5 et 3mm comme maximum.

II.2.2. c. Influence de la longueur de contact

La solidification de l'alliage fondu se fait lors de son contact avec la roue. La longueur de ce contact a une relation avec le diamètre de la roue : plus le diamètre de la roue est grand, plus la longueur de contact accroît et plus on atteint une rapidité de refroidissement du liquide. Ainsi, les rubans conquis ont des longueurs relativement plus grandes.

II.2.2. d. Pression de gaz inerte

Pour faire éjecter le métal sous sa forme liquide, on exige une pression, on choisit généralement une pression de gaz inerte (N, Ar,..) dans les conditions de production, pour ne pas avoir le risque d'oxydation des métaux présents. La nature du gaz inerte est choisie en fonction de la composition chimique de l'alliage et la pression varie en général entre 0.3 et 2 bars pour l'argon qui est souvent le plus utilisé (comme dans notre cas). Pour bien comprendre le procédé utilisé, il est impératif de distinguer entre une pression existante dans la chambre et une surpression appliquée pour l'injection.

II.2.2. e. Epaisseur du ruban

L'épaisseur des rubans dépend de la vitesse de trempe et de la pression d'injection : plus la vitesse est élevée, plus l'épaisseur du ruban est faible, et plus la pression est forte, plus l'épaisseur est grande, et est généralement de l'ordre de quelques dizaines de micromètre. Quant à la largeur du ruban, elle est directement liée à celle de la buse. Lors de la trempe rapide, les gouttelettes de liquide coulent sur la roue tournante à grande vitesse. A ce stade, des rubans se forment dont la surface qui est en contact avec la surface de la roue est appelée « face roue » alors que, l'autre surface est appelée « face libre ». Plus la vitesse de rotation est élevée moins la surface de contact entre le jet et la roue est large. La vitesse de refroidissement dépend des échanges thermiques au sein de la chambre au moment de l'éjection du liquide et peut atteindre 10^5 à 10^6 K.s^{-1} ce qui permet de maintenir une phase hors équilibre et d'empêcher la cristallisation. De plus, la vitesse de la roue influence le temps de contact entre le liquide et la surface de la roue, et par conséquent a un effet sur l'épaisseur finale du ruban. Etant donné que le matériau qui constitue la roue à une grande importance, ceci explique qu'une roue idéale posséderait une capacité calorifique est une conductivité thermique infinies[79]. Généralement, le cuivre est le matériau le plus utilisé car il présente une bonne capacité calorifique et permet un refroidissement rapide.

III. Techniques de caractérisations :

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons recours aux techniques expérimentales suivantes :

- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse par calorimétrie différentielle (DSC).
- Mesures thermomagnétiques (VSM).

III.1. Diffraction des rayons X

Les changements de phase et la variation des paramètres du réseau après solidification rapide ont été suivis par diffraction des rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer, d'une part, la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure. Certaines informations peuvent être arrachées d'un diffractogramme de RX :

1- la position des pics :

- Analyse qualitative : découverte de phases cristallines connues
- Indexation et détermination possible du groupe d'espace.

2- la position et d'aire des pics :

- Analyse quantitative (phases cristallisées, proportion de différentes phases)
- Etude des transitions de phases

3- la position et l'intensité des pics :

- Analyse structurale : structures cristallines

4- la position et l'élargissement des pics :

- Analyse microstructurale : taille et forme des cristallites, distorsions réticulaires...

III.1.1. Appareillage et conditions d'enregistrement

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type D8 AXS (DRX-Bruker D8) utilisant un tube scellé à 1,6 kW. Tous les diffractogrammes sont enregistrés avec les rayons-X $\lambda_{K\alpha(Cu)}$ du cuivre ($\lambda_{Cu} =$

0.154 nm) et un cercle vertical : un goniomètre thêta avec un diamètre du cercle de 500 mm pour une résolution angulaire optimale (Fig. II.4). Les diagrammes ont été réalisés de 20 à 120° avec un pas de 0,02° et un temps de pose de 5 secondes, en appliquant une rotation de l'échantillon de 30 tours par minute.

Ce système comporte :

- Un miroir de 60 mm, étanche « Göbel » qui crée un faisceau incident hautement parallèle et supprime le rayonnement $K\beta$.
- Des faisceaux parallèles pour diminuer les erreurs de position et de forme, en raison du déplacement de l'échantillon, délocalisation de l'échantillon plat et sa transparence...
- Un détecteur de position linéaire sensible pour avoir des mesures de DRX assez rapides.

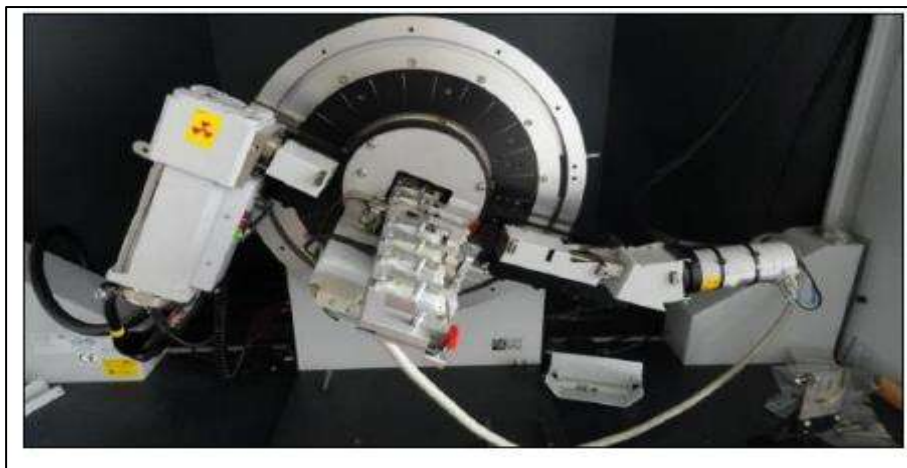


Figure II.4: Diffractomètre de poudre Bruker 08.

III.1.2. Affinement des diffractogrammes

La résolution de structure cristalline se base sur la modélisation d'un diffractogramme RX : Cette opération permet de céder une fonction mathématique pour chaque raie de diffractogramme. Le tracé obtenu à partir de ces fonctions s'appelle courbe calculée et la comparaison entre la courbe calculée et celle obtenue expérimentalement (diffractogramme obtenu par appareil RX) procure une courbe différence. Cette dernière doit être aplatie pour démontrer la bonne modélisation. La méthode d'affinement c'est celle de Rietveld : une méthode d'identification des diffractogrammes de rayons X. Elle

fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Le logiciel utilisé pour la simulation entre la courbe calculée et expérimentale est le MAUD : d'où l'abréviation « Material Analysis Using Diffraction » en anglais [80]. Par conséquent, le programme MAUD arbore l'analyse matérielle en utilisant la diffraction. C'est un programme basé spécialement sur la méthode de Rietveld. Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) sollicite l'introduction d'une proposition de structure pour débiter la simulation, à vrai dire proposer une hypothèse de structure. L'expérimentateur doit donc proposer dès le départ une symétrie cristalline en indiquant les paramètres de maille ainsi qu'un groupe d'espace avec la position et la nature de chacun des atomes.

L'enregistrement effectué est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (Fig. II.5).

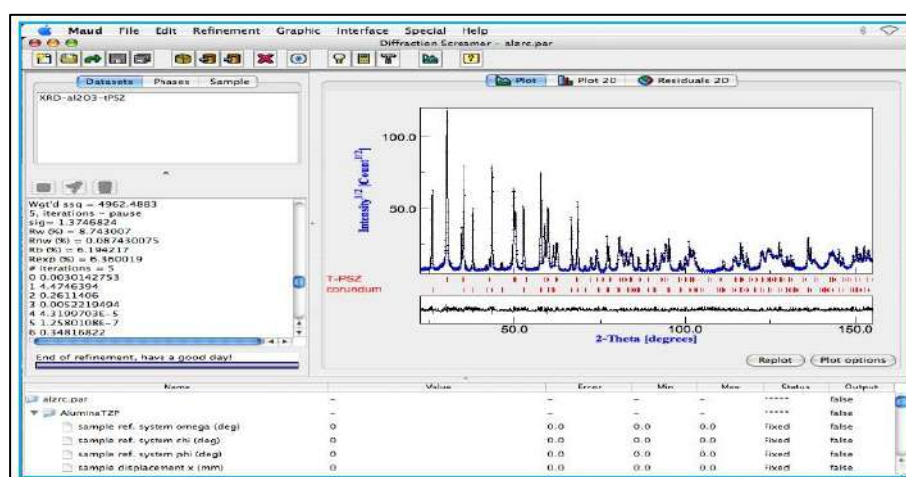


Figure II.5 : logiciel d'affinement MAUD.

L'essentiel de la méthode perche dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions de réflexions des différents plans réticulaires, lorsque le groupe d'espace est connu ainsi que la position des différents atomes dans la maille élémentaire. Le programme d'affinement minimise la fonction M donnée par :

$$M = \sum_i w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée à l'étape i et w_i est le poids associé à l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par moindres carrés, w_i est pris égal

à $1/Y_{ci}$. Le modèle de profil permet l'affinement de la position du pic, l'intensité maximale et la largeur à mi-hauteur.

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld résultent par des itérations successives. La minimisation des moindres carrés est répétée jusqu'à l'acquisition du meilleur affinement du diffractogramme expérimental contemplé dans son ensemble.

Les grandeurs les plus employées souvent sont les facteurs de reliabilité R, de profil R_p , et de profil pondéré R_{wp} , définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum_i (y_i - y_{ci})}{y_i}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

La qualité de l'affinement remporté est estimée en faisant la différence entre le spectre calculé et les valeurs observées. Pour se garantir de la qualité de l'affinement, on doit suivre la valeur de la grandeur GoF :

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

Avec

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Où N est le nombre de points du diffractogramme expérimental et P est le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, il faut que la valeur de GoF ou « goodness of fit en anglais » tend vers 1.

III.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

III.2.1. Caractéristiques de microscope utilisé

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM Scanning Electron Microscopy en anglais) est essentiellement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés ...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images. Le microscope électronique à

balayage utilisé pour diriger les travaux de cette thèse est de type Zeiss, A, model DSM 960 de tension qui varie entre 0,49 et 30 kv avec une pointe d'émission en tungstène (figure II.6). La résolution de ce microscope étant de 25 à 4 nm. Cet équipement est fourni d'une microsonde pour les analyses chimiques des échantillons, le logiciel Idfix est ainsi utilisé.

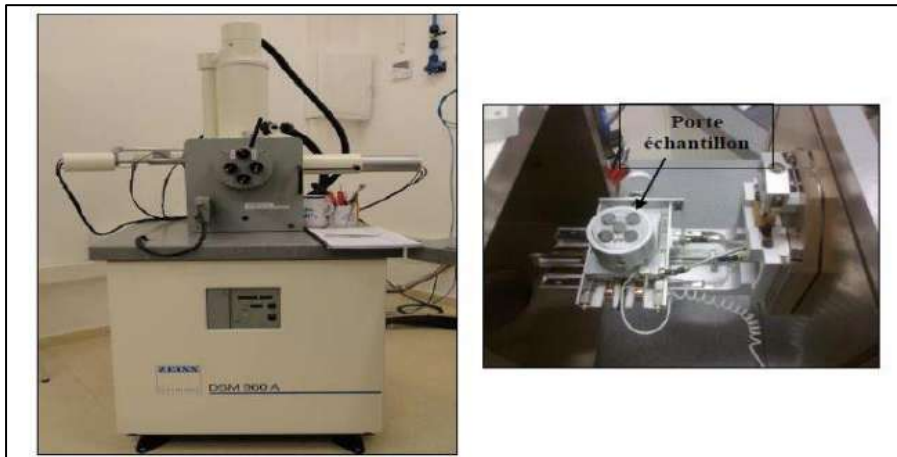


Figure II.6: Microscopie électronique à balayage utilisée, type ZEISS DSM 960A.

III.3. Spectroscopie de rayons x dispersive en énergie (EDX)

C'est le principe de l'analyse élémentaire par spectrométrie en dispersion en énergie (EDS ou EDX) qui permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. La zone analysée est celle qui est parcourue par le faisceau primaire d'électrons. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Mais il est possible d'effectuer des analyses ponctuelles. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDX IMIX-PC de marque PGT, à diode de Germanium, les conditions d'utilisation sont en général, une tension d'accélération de 15 kV pour 1,6 mA de courant de sonde, avec une distance de travail fixé à 19 mm. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité pour une particule est de l'ordre de la minute. Chaque échantillon est soumis au moins trois fois au bombardement pour établir une cartographie en composition. Les éléments en quantité inférieure à environ 0,2% en masse (dans le micro-volume analysé) ne peuvent pas être détectés, ni les éléments légers : H, Li, Be. L'analyse EDX est dite « super

quantitative » car la quantification exacte des concentrations des éléments détectés est assez difficile à établir en raison de la difficulté à établir le volume d'échantillon réellement analysé.

III.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

D'habitude, l'analyse par calorimétrie différentielle (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de mesurer le flux de chaleur, l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'aborder d'autres valeurs, citons l'entropie et l'énergie interne. Dans notre cas, on s'intéressera plus spécialement à la détermination de la température et de changements d'états des alliages Heusler.

L'appareil utilisé est un DSC Q2000 (Fig.II.7), c'est un dispositif de qualité avec des performances supérieures en planéité de base, précision, sensibilité et résolution.



Figure II.7: Photographie de l'appareil de DSC (DSC) Q2000.

Contrairement aux autres DSC, le Q 2000 permet de déposer plusieurs échantillons et de les mesurer successivement de manière automatique, sans avoir à arrêter l'appareil, placer un autre échantillon et remettre l'appareil en marche à chaque fois.

* Calcul de l'enthalpie de réaction

La courbe de DSC permet de tirer directement la valeur de la chaleur échangée (dQ/dt), pendant une réaction chimique. La chaleur Q correspond à l'enthalpie de la réaction, à pression constante ($P=cte$). La chaleur que l'on obtient par intégration du flux (dQ/dt), c'est l'aire d'une courbe sous le signal DSC.

III.5. Mesures thermomagnétiques

III.5.1. Magnétomètre Quantum Design PPMS équipé d'un modèle VSM

L'étude du comportement magnétique des matériaux en fonction de la température et du champ magnétique extérieur a été réalisée à l'aide du Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System). Le système de mesure des propriétés physiques (PPMS) représente un équipement de laboratoire de conception unique, conçu pour effectuer une variété de mesures automatisées. Les contrôles d'environnement impliquent des champs magnétiques allant jusqu'à 9 Tesla et une température pouvant varier entre 1,9 K et 400 K.

Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un modèle commercial PPMS (Physical Properties Measurement System) de la marque Quantum Design, équipé d'un module VSM (Figure II.8).



Figure II.8 Magnétomètre Quantum Design PPMS.

III.5.2. Mesure de l'effet Magnétocalorique

L'effet magnétocalorique se caractérise par deux mesures : la variation de température adiabatique et la variation d'entropie isotherme. Nous avons ici caractérisé nos échantillons par l'intermédiaire de mesures d'aimantation qui permettent d'accéder à la variation d'entropie. Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué autour de la température ambiante ont été réalisées afin de quantifier la variation d'entropie en fonction de la température selon la relation de Maxwell :

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH$$

Son équivalent numérique s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i$$

Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question divisée par la différence de température entre ces deux courbes.

III.5.3. Cycles ZFC – FC– FH

Le VSM nous offre aussi la possibilité, de faire des mesures des cycles d'hystérésis à plusieurs températures et des cycles « zero field cooled –field cooled » en faveur de décrire le régime magnétique suivi par l'échantillon en fonction de la température, c'est-à-dire, contrôler les températures de transition et l'état magnétique des alliages.

Avant tout, les échantillons ont été refroidis à 100 K dans un champ nul. La partie ZFC est réussie en mesurant M(T) dans un champ faible de 100 Oe après le refroidissement de l'échantillon sous champ nul. Le refroidissement à une basse température a pour effet de figer la formation des moments magnétiques dans un état magnétique désordonné qui entraîne une faible aimantation. A ce stade, les particules sont piégées chacune suivant une direction donnée par leur axe de facile aimantation. L'application d'un petit champ de mesure à basse température change à peine cette configuration désordonnée. Il est

nécessaire donc d'atteindre une certaine température de mesure qui permet de libérer les moments et leur autorise de s'orienter dans la direction du champ externe appliqué. Ceci correspond sur la partie ZFC à la forte remontée de l'aimantation et s'interprète en termes de déblocage progressif des moments au-dessus d'une température dite de « blocage » TB. Au-dessus de cette température, les moments magnétiques fluctuent de façon libre, sous l'effet de l'agitation thermique et de l'aimantation.

La courbe FC est acquise en mesurant $M(T)$ dans un champ faible de 100 Oe, après le refroidissement de l'échantillon en appliquant un champ magnétique (50 Oe et 5 Tesla dans notre cas). En effet, lors du refroidissement sous champ, l'aimantation n'est pas piégée dans un état désordonné, mais elle se gèle graduellement en maintenant un composant relativement fort dans la direction du champ. Les courbes FC montrent une décroissance de M en augmentant la température. Tant que l'on est au-dessus de TB, les parties ZFC et FC coïncident. Elles ne divergent qu'en dessous de TB et la courbe FC se place au-dessus de la partie ZFC. La courbe de l'aimantation FH a été atteinte en chauffant l'échantillon à 400 K sous champ magnétique constant. Les courbes FC et ZFC affichent une attitude irréversible en raison d'une hystérésis compréhensible dénotée par une transition martensitique directe et inverse. A partir des moments magnétiques (emu) données par le PPMS, les aimantations présentées sont divisées par la masse de l'échantillon donnant des emu. g^{-1} ($= \text{A m}^2 \text{ kg}^{-1} = \text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$).

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons dévoilé les différentes techniques expérimentales nécessaires pour l'élaboration des alliages Heusler. La production des massifs en premier lieu, puis des rubans est décrite. Ensuite, On s'intéresse aux techniques de caractérisation, commençons par la diffraction des rayons X, qui permet de vérifier la structure de nos alliages, ainsi qu'une estimation de leur qualité structurale. Une fois la structure cristalline est déterminée, on passe à étudier la stabilité thermique des rubans, tout en mesurant leurs températures de transition par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'étude microstructurale est postérieurement exprimée. Finalement, on détermine la réponse thermomagnétique des AMF. Le changement d'entropie magnétique ΔS a été réalisé à partir de courbes d'aimantation isotherme pour la mesure de l'effet magnétocalorique.

CHAPITRE III

***Etude des propriétés
structurales,
thermomagnétiques et
transformations
martensitiques des alliages à
mémoire de forme
ferromagnétiques Ni-Mn-Sn-
Cu***

CHAPITRE III

Etude des propriétés structurales, thermomagnétiques et transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme ferromagnétiques Ni-Mn-Sn-Cu

I. Introduction

Le système Ni-Mn-Sn peut être un alliage ternaire de type Heusler. Dans la dernière décennie, cet alliage a été produit sous forme de massifs polycristallins par fusion à l'arc, puis sous forme de rubans par solidification rapide en appliquant la technique de trempe sur roue (melt spinning en anglais) [81]. Ordinairement, la phase austénite cristallise dans une structure cubique de type $L2_1$, en diminuant la température, cette phase se transforme en martensite possédant une structure tétragonale, orthorhombique ou monoclinique. Les structures orthorhombiques et monocliniques peuvent être modulées ou non modulées. D'une manière générale, on connaît que l'évolution de la composition chimique et le dopage multiple dans les alliages Heusler perturbent directement la température de transformation martensitique et les propriétés magnéto structurales des alliages. D'ailleurs, Le déplacement des températures permet d'explorer des alliages avec des intervalles de températures désirés pour l'application. Nous ajoutons donc, un élément chimique sur l'alliage à mémoire de forme Ni-Mn-Sn non stœchiométrique pour développer des systèmes quaternaires, tels que Ni-Mn-Sn-Co [4], Ni-Mn-Sn-Cu [82], Ni-Mn-Sn-Pd [26]. De ce fait, nous voulons produire de tels alliages pour améliorer leurs propriétés physiques et promouvoir leur application dans le futur.

Dans le présent chapitre, nous avons préparé une série d'alliages quaternaires $Ni_{50-x} Cu_{x,y} Mn_{36} Sn_{14-y}$ ($x = 0, 1, 2$ et $y = 1$) avec la substitution du Cu dans les sites de Ni et Sn. Notre objectif est de découvrir l'impact de l'addition de Cuivre non magnétique sur les caractéristiques de transformation de phase, la structure et les propriétés magnétiques

qui nous aident à apprécier profondément la transformation de phase et à concevoir de nouveaux alliages Ni-Mn-Sn avec d'excellentes propriétés magnétiques par dopage. Nous allons donc présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). De nombreuses propriétés, y compris l'effet de mémoire de forme qui est associé à la déformation mécanique, et la dépendance à la température de la réponse magnétique, ont également été contemplées. Également, nous allons étudier les propriétés magnéto élastiques des échantillons $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ à température ambiante fournissant des informations sur la réponse mécanique de ces alliages. Nous avons utilisé un spectromètre EPR classique en bande X à variation de champ magnétique (fréquence 100 kHz, amplitude 10^{-1} - 100 Oe) équipé du système supplémentaire pour la modulation de déformation (fréquence 48 kHz, amplitude 10^{-6} - 10^{-5}).

Il convient de noter que les alliages Ni-Mn-Sn ne peuvent pas tous avoir une structure Heusler. Ceci dépendra de la composition choisie. Également, les structures Heusler et plus précisément la forme austénitique peut-être ferromagnétique ou paramagnétique.

Concernant l'occupation des sites cristallographiques dans ces types d'alliages; les alliages Heusler stœchiométriques X_2YZ ou Ni_2MnSn cristallisent dans la structure cubique $L2_1$ où Ni, Mn, Ni et Sn occupent les sites (0, 0, 0), (0,25, 0,25, 0,25), (0,5, 0,5, 0,5) et (0,75, 0,75, 0,75), respectivement [83], comme le montre la figure III.1.

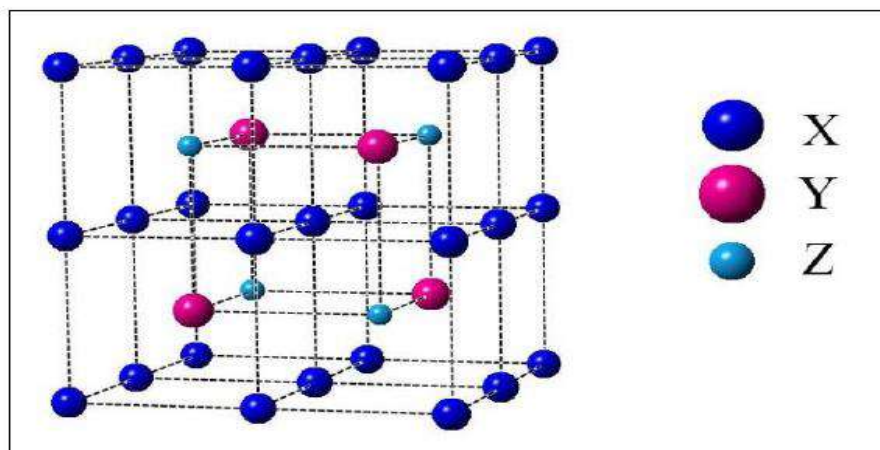
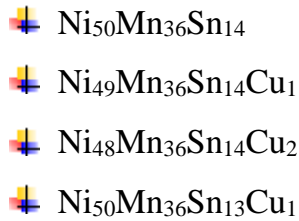


Figure III.1 : Représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ . (X (Ni, Cu), Y (Mn), Z (Sn, Mn, Cu))

Alors que, dans le système non stœchiométrique $Ni_2 Mn_{1+x} Sn_{1-x}$, certains sites Sn pourraient être occupés par l'excès d'atomes de Mn. Or, les atomes de Mn peuvent avoir des atomes de Mn comme voisins adjacents le long des directions [110]. Alors, la distance interatomique Mn-Mn, devient plus petite que celle du système stœchiométrique[84]. Une autre classe intéressante d'alliages Full Heusler est celle des alliages Heusler ferromagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, et Z représente un élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Ces matériaux sont beaucoup plus utilisés que les autres alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [85]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes ce qui peut offrir des avantages supplémentaires. En effet, ils ne donnent pas lieu à des forts champs parasites dans les appareils et ils sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Parmi les alliages Heusler, nous citons l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ où il a été constaté que la vitesse de solidification influe sur l'évolution de la taille de grains et la transformation martensitique [26].

II. Elaboration des échantillons étudiés

Des éléments préliminaires de haute pureté de Ni, Mn, Sn et Cu (> 99,98%) ont été utilisés afin d'élaborer des massifs d'alliages Heusler $Ni_{50-x}Cu_{x,y}Mn_{36}Sn_{14-y}$ ($x = 0, 1, 2$ et $y = 1$) (% atomique), en utilisant un four à arc de type Bühler MAM-1 compact, sous atmosphère d'argon. Les massifs ont été refondus à cinq reprises pour garantir une bonne homogénéité. Par la suite, l'alliage massif a été éjecté dans un tube à quartz, sur la surface d'une roue en cuivre tournant à une vitesse linéaire (48 m/s). C'est la méthode de solidification rapide ; le jet du métal, forme au contact de la surface de refroidissement, des rubans métalliques solidifiés. Dans ce chapitre, les rubans analysés possèdent une taille comprise entre 1 et 2 mm de largeur, entre 10 et 20 microns d'épaisseur et entre 1 et 10 cm de longueur et correspondent aux alliages.



Dans ces alliages, le Nickel est l'élément majoritaire, comme, dans la plupart des systèmes Heusler étudiés de type Ni-Mn (Ga, In, Sn), toujours le nickel est l'élément majoritaire.

III. Etude structurale des rubans élaborés

Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer la structure cristalline à la température ambiante, pour pouvoir déterminer l'intervalle d'analyse thermique dont lequel nous allons expérimenter. Si la structure cristalline de l'alliage est cubique (austénite), et il y'a la transition martensite-austénite, cette transition sera au-dessous de la température ambiante. Mais, s'il s'agit d'une structure monoclinique ou orthorhombique (martensite), la transition austénite-martensite sera au-dessus de la température ambiante. La figure III.2 présentent les diffractogrammes de Rayons-X des alliages $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ mesurés à température ambiante. La structure des trois échantillons avait quasiment le même aspect, à l'exception de petites dissemblances dans les intensités des pics et des angles. Tous les diffractogrammes ont été bien reconnus avec succès par la structure austénite. Ceci est dû à l'existence des pics de diffraction associés aux réflexions indexés à (3 1 1) et (3 3 1). Par conséquent, les diffractogrammes DRX qui correspondent aux rubans élaborés par hypertrempe révèle une phase austénitique de structure $L2_1$ à symétrie élevée. Le paramètre de réseau a est de 5,98 Å, 5,83 Å et 5,78 Å pour les alliages $x = 0, 1$ et 2 , respectivement et le groupe d'espace est $Fm-3m$. La valeur du paramètre a est diminuée lorsque on augmente la teneur en Cu. Cet effet pourrait être lié à la substitution du rayon atomique Ni (1,62 Å) par un rayon atomique plus petit ; Cu (1,57 Å) [86].

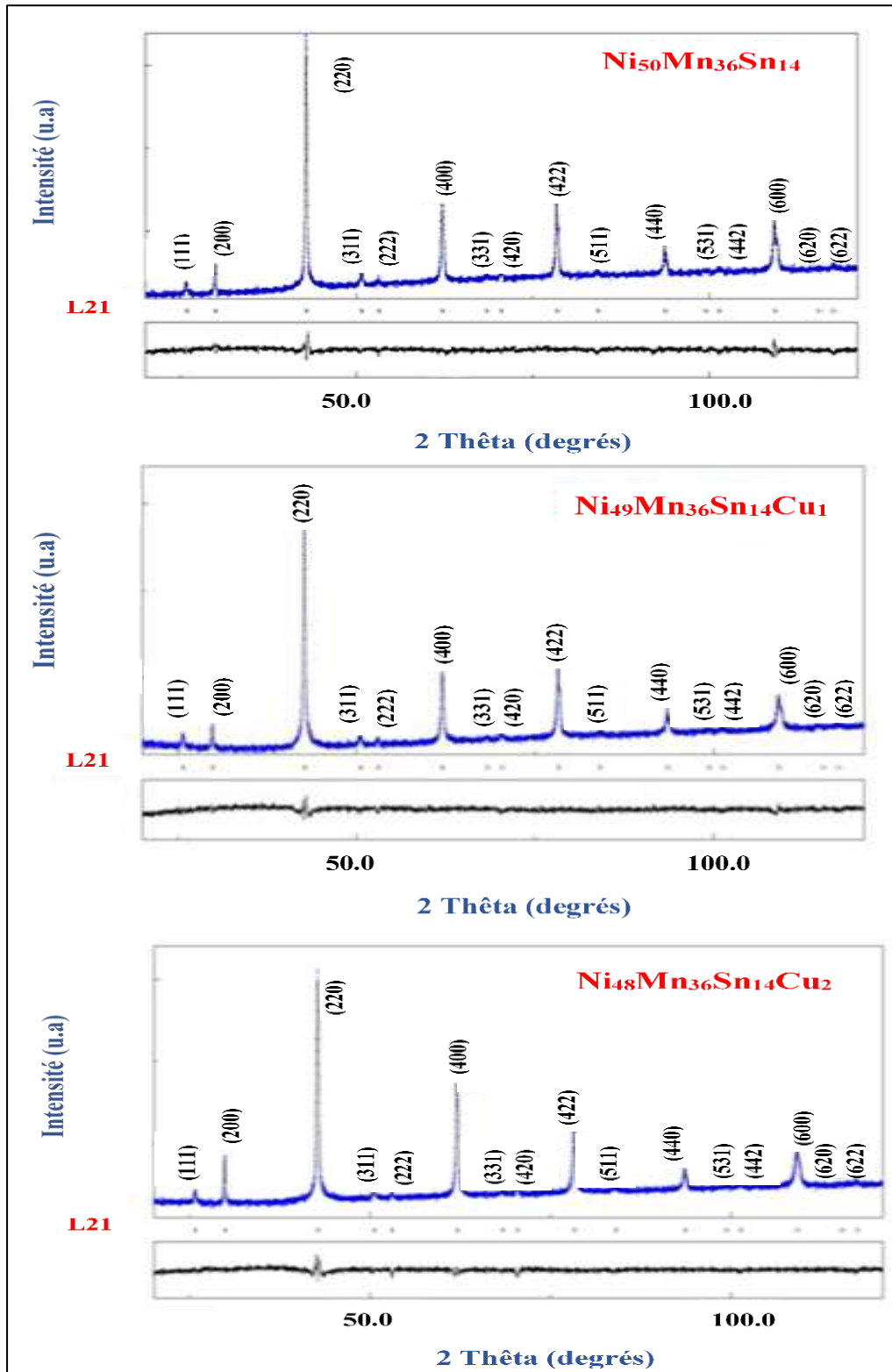


Figure III.2 : Diffractogrammes des Rayons-X des alliages $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ mesurés à température ambiante.

La figure III.3 montre le diffractogramme DRX de l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$ mesuré à température ambiante. Le diffractogramme démontre une phase martensitique modulée, qui est confirmée d'être monoclinique à cinq couches 10M. Les valeurs des paramètres cristallins sont collectées dans le tableau III.1.

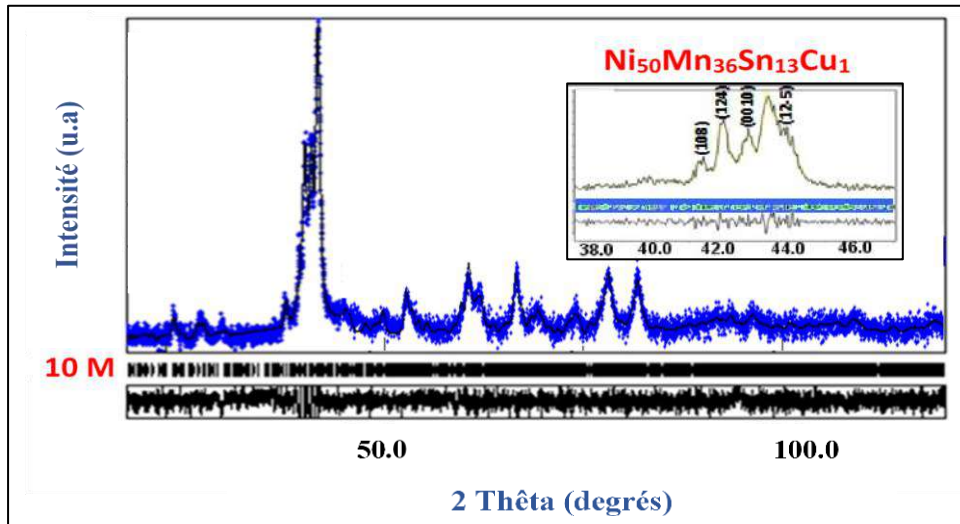


Figure III.3: le diffractogramme DRX de l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$ mesuré à température ambiante.

L'analyse de Rietveld est l'analyse la plus pertinente pour l'indexation et la reconnaissance de ces types de diffractogrammes. Ces derniers sont réalisés et indexés à l'aide du logiciel Maud [87]. La qualité de l'affinement remporté est estimée en faisant la différence entre le spectre calculé et les valeurs observées (paramètre GOF est égal à 1 qui est la valeur idéale). Il est important de noter que les courbes théoriques s'associent correctement avec les courbes expérimentales à l'exception de la hauteur de certains pics. Certains pics de diffraction présentent des largeurs, qui sont possiblement dues à l'inhomogénéité des échantillons et aux défauts cristallographiques. Il est connu que le recuit favorise l'amélioration de l'homogénéité et permet la diminution de défauts cristallographiques. Alors que, le décalage mineur dans l'altitude des pics dans les austénites est vraisemblablement dû à l'anisotropie et à l'effet de texture favorisé par la microstructure de grains colonnaires de rubans [39]. Ainsi, on remarque des différences entre les intensités des pics de chaque indexation. Le rapport d'intensité de pic de diffraction des rayons X représenté par I_{d_1} / I_{d_2} où I_{d_1} et I_{d_2} sont les intensités de pic de

chaque indexation dans deux diffractogrammes. Les rapports des intensités entre les pics 220, 400, et 422 sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.1 : Paramètres cristallins et paramètres d'affinement Rietveld des alliages Heusler.

| Alliage Heusler | Paramètres cristallins | Paramètre Rietveld GOF |
|--|---|------------------------|
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ | a = 5,98 Å ; Erreur :0,01 | 1,27 |
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Cu₁ | a = 5,83 Å ; Erreur :0,02 | 1,28 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Cu₂ | a = 5,78 Å ; Erreur :0,01 | 1,15 |
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Cu₁ | a = 5,06 Å ; Erreur :0,01 b = 4,90 Å ; Erreur :0,01 c = 21,80 Å ; Erreur :0,02 et β = 92,28 ° ; Erreur :0,03 | 1,10 |

Tableau III.2 : rapports des intensités entre les pics 220, 400, et 422.

| Indexation du pic | 220 | 400 | 422 |
|--|------|------|------|
| Rapport entre Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ et Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | 1,14 | 1,38 | 1,11 |
| Rapport entre Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ et Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 0,93 | 0,79 | 0,94 |
| Rapport entre Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ et Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 1,06 | 1,09 | 1,05 |

Puisque les compositions ne sont pas stœchiométriques, alors il y a toujours des atomes Mn dans des positions Z. le degré d'ordre n'est pas directement associé, mais il est influencé par cet effet.

Pour cela, le degré d'ordre B₂ et L₂₁ dans les alliages a été évalué à l'aide de ces relations [88]:

$$(I_{200}/I_{220})_{\text{exp}} = S_{B2}^2 (I_{200}/I_{220})_{\text{th.}} \quad (\text{III.1})$$

$$(I_{111}/I_{220})_{\text{exp}} = [S_{L21} (3 - S_{B2}/2)]^2 (I_{111}/I_{220})_{\text{th.}} \quad (\text{III.2})$$

Où $I_{(hkl)}$ se réfère à l'intensité du pic de Bragg, les indices de Miller (hkl), les suffixes « exp » représentent les valeurs d'intensité obtenues expérimentalement et « th » symbolisent les valeurs théoriquement simulées, respectivement. S_{B2} et S_{L21} correspondent respectivement au degré d'ordre B2 et L2₁. S_{B2} et S_{L21} sont déterminés pour chaque alliage et sont énumérés dans le tableau III.3. On peut remarquer que quel que soit le niveau de L2₁ jusqu'à 85%, un désordre atomique de 15 à 18% existe dans les alliages. Ce comportement a été aperçu aussi par R.Modak [28].

Tableau III.3 : Degré d'ordre L2₁ et B2 des alliages austénites.

| Rubans | Degré d'ordre L2 ₁ | Degré d'ordre B2 |
|--|-------------------------------|------------------|
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | 88 | 87 |
| Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | 85 | 88 |
| Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 86 | 87 |

En outre, on peut calculer les volumes des mailles. Pour la maille cubique austénitique, le volume est : $V = abc$; et pour la maille monoclinique martensitique $V = abc \sin\beta$. Les volumes des mailles sont représentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Volumes des mailles austénitiques et martensitiques.

| Rubans | Volume de la maille (Å ³) |
|--|---------------------------------------|
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | 213,84 |
| Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | 198,15 |
| Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 193,10 |
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₃ Cu ₁ | 540,08 |

On peut constater, une diminution du volume de la maille pour les rubans des austénites avec l'addition de la teneur en Cu. Cet effet pourrait être lié à la substitution du rayon atomique Ni (0,162 nm) par un rayon atomique plus petit ; Cu (0,157 nm) [86].

En outre, une valeur est plus élevée pour la martensite.

Ainsi, un changement du volume d'une maille est obtenu en raison de la transformation d'une phase cubique en une phase monoclinique, indiquant une quantité significative de distorsion du réseau pendant la transformation. Une modification des distances interatomiques par substitution ou par des éléments dopants peut faciliter la transformation martensitique vers la température ambiante.

Par conséquent, la transformation structurelle en Ni-Mn-Sn se fait par des déplacements atomiques (constitués de vibrations thermiques et de déplacements statiques) qui sont dus à des troubles de la distorsion du réseau [89]. Avec la martensite il y'aura une accommodation qui favori l'optimisation des distances interatomiques dans la structure.

IV. Description morphologique des rubans élaborés

-Etats de surface

La morphologie de la section transversale de fracture et la surface du côté roue des rubans obtenus sont exposées sur la figure III.4.

- Face en contact avec la roue :

C'est une face peu ou non rigoureuse. Cette rugosité est en relation directe avec celle du substrat (roue). Les défauts de rugosité générés par le substrat créent des sillons à leur surface. Ces derniers peuvent emprisonner des bulles de gaz pendant le refroidissement et affectent les transferts thermiques entre la roue et le ruban élaboré au moment de la solidification. L'état de surface de la roue est donc un facteur important pour l'aspect du ruban. De petits grains équiaxes ont été trouvés sur les figures III.4 (a) - (c) pour être cristallisés en une couche mince du côté de la roue. En fait, cette couche est celle qui illustre les principales différences de microstructure entre les quatre compositions. Ensuite, la surface de la roue de la dernière (fig.III.4 (d)) présente clairement la microstructure lamellaire de la martensite.

Il est intéressant de procéder à des essais d'hypertrempe tout en améliorant l'état de surface du substrat afin de diminuer d'avantage les défauts de rugosité. Ce dernier permet alors d'assurer un meilleur transfert thermique, plus homogène, ainsi que l'obtention d'une longueur de ruban plus importante, plus régulière et à faible épaisseur ce qui favorise une vitesse de solidification plus rapide.

- Section transversale de la fracture :

C'est une face de rugosité et de défauts géométriques plus élevés. Les rubans Heusler produits par Melt-spinning présentent une structure colonnaire typique dans la section transversale de la fracture (fig.III.4 (a ") - (d "). Ceci est un signe de la cristallisation et de la progression cinétique rapide de la solidification des échantillons. La structure des rubans obtenus a été vérifiée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) qui est fréquemment couplée au microscope électronique à balayage, ces résultats sont listés dans le tableau III.5. Tous les rubans avaient une composition chimique proche de la composition respective pour chacun d'eux. Les rubans sont fragiles et faciles à cliver dans une telle direction.

Tableau III.5 : Composition des rubans filés par fusion extraits de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

| X, Y (%.at) | Ni (%.at) | Mn (%.at) | Sn (%.at) | Cu (%.at) |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| X=0 | 50,82 | 35,75 | 13,43 | 0 |
| X=1 | 49,43 | 36,06 | 13,38 | 1,13 |
| X=2 | 48,03 | 36,20 | 13,50 | 2,27 |
| Y=1 | 50,80 | 34,78 | 12,91 | 1,51 |

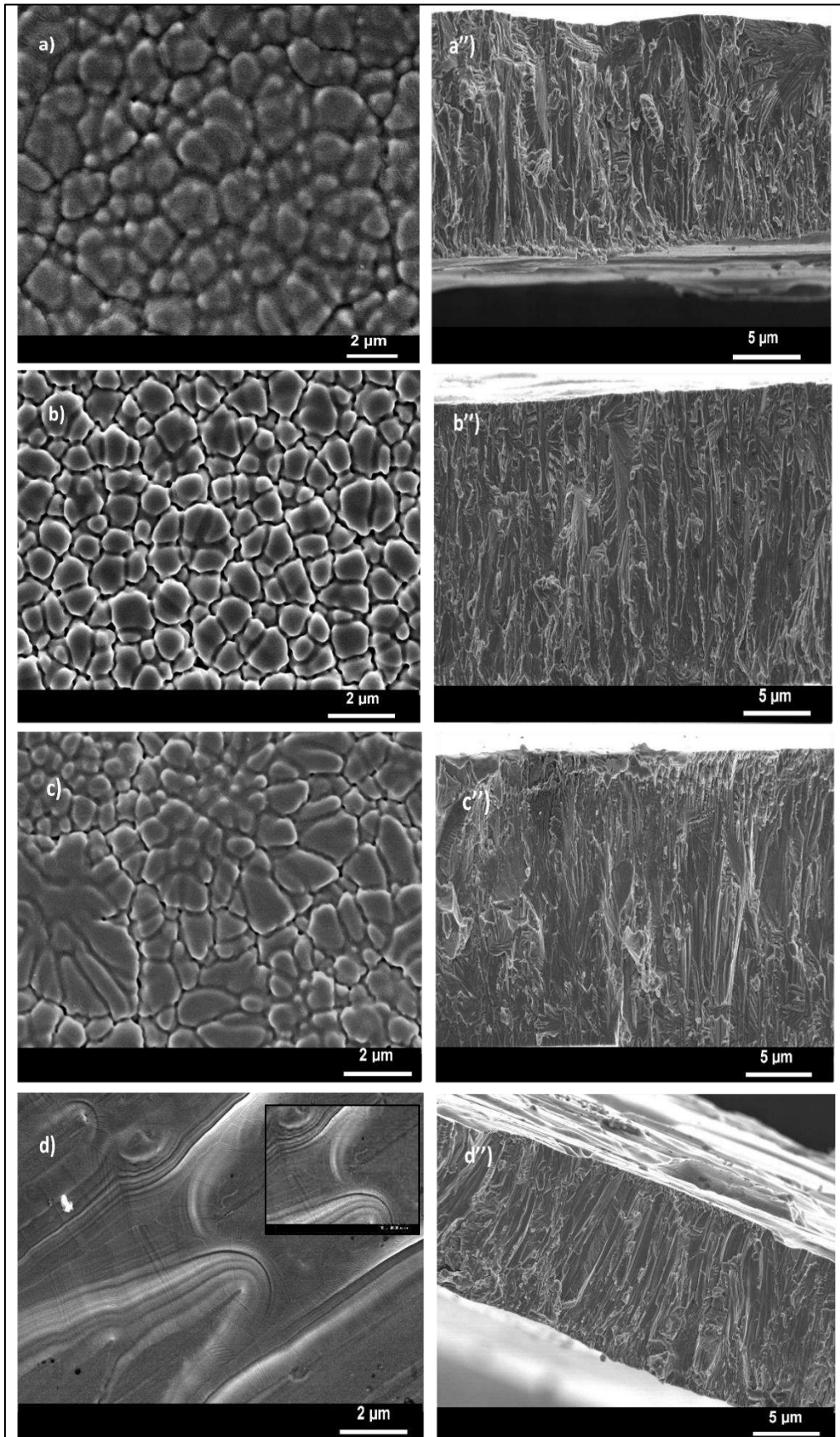


Figure III.4: Micrographies MEB de la surface libre (a-d) et de la coupe transversale (a'' - d'') des rubans obtenus : (a, a'') $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, (b, b'') $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$, (c, c'') $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ et (d, d'') $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$.

V. Analyses thermiques

Les alliages à mémoire de forme (AMF) présentent une famille unique de métaux qui subissent une transformation solide à solide et peuvent présenter de grandes déformations récupérables introduites à basse température, simplement en chauffant le matériau à une température de transformation. Pour étudier la stabilité thermique des alliages et pouvoir suivre les transitions de phases effectuées, il faut recourir aux résultats DRX. On sait que l'hystérésis thermique est une caractéristique typique de la transition martensitique en raison de la nature de premier ordre de la transition [90]. Par conséquent, afin de tirer la transition martensite-austénite, les courbes DSC des rubans $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1$ et 2) doivent être effectués par chauffage à partir de la température ambiante à une température critique au-dessus de la transformation austénite-martensite (M_s). Alors que la courbe DSC de l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$ pourrait être réalisé par refroidissement à partir de la température ambiante, inférieur à l'intervalle de température de la transformation martensitique (M_s). Les résultats tirés des courbes DSC sont donnés sur la figure III.5. La température élevée amène les atomes à s'organiser dans le motif le plus compact et le plus régulier possible (avec plus de symétrie), ce qui entraîne un arrangement cubique rigide. Ces alliages Heusler présentent une transformation structurelle de premier ordre, pour laquelle M_s augmente avec l'augmentation de la teneur en Cu. On peut apercevoir, que M_s accroît petit à petit en remplaçant Ni par Cu de 194,09 à 228,31 K. Néanmoins, remplacer Sn par 1 at% de Cu engendre une augmentation brutale de M_s à partir de 194,09 pour atteindre une valeur de 325,02 K. On remarque évidemment que la température M_s pour $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_x$ ($x = 0,1$ et 2) est inférieure à la température ambiante. Cependant, la température M_s pour $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Cu}_x$ ($x = 1$) est au-dessus de la température ambiante. Ces comportements peuvent être reconnus, explicitement, à partir des données DRX. Ainsi, l'objectif principal est d'améliorer les propriétés magnétiques des alliages. Le Cuivre, par exemple, s'est avéré qu'il avait un effet important sur les propriétés de l'alliage Ni-Mn-Sn. Il a été révélé que la substitution de Ni par Cu dans $\text{Ni}_{46-x}\text{Cu}_y\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}$ [91] entraîne un déplacement de la transition martensitique vers une température plus basse tandis que la transition se déplace vers une température plus élevée lorsque Cu est remplacé par Sn dans $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Sn}_{4-x}\text{Cu}_x$ [92]. D'autres

caractéristiques intéressantes extraites des mesures calorimétriques sont les paramètres thermodynamiques suivants. La différence entre les températures des positions de pics représente la largeur de l'hystérésis ΔT . La non-apparition du second processus thermique nous révèle l'homogénéité des rubans obtenus.

Le changement d'entropie peut être calculé à partir des données calorimétriques de base par la relation suivante :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (\text{III.3})$$

Les intégrales ont été réalisées numériquement à partir de M_s lors du refroidissement et de A_f lors du chauffage à une température T donnée dans l'intervalle de transformation après avoir choisi une ligne de base appropriée.

Q est l'échange de chaleur déterminé par le processus de transformation. Il est considéré comme l'aire du pic DSC et peut être défini de manière similaire comme le changement d'enthalpie (ΔH) à la température qui dénote la transformation martensitique (T_0), les énergies de Gibbs de la phase martensitique sont équivalentes à la phase austénitique [93].

Ainsi, la condition d'équilibre thermodynamique est :

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (\text{III.4})$$

On peut en déduire que :

$$T_0 = \Delta H / \Delta S \quad (\text{III.5})$$

$$\text{En outre : } T_0 = 1/2 (M_s + A_f) \quad (\text{III.6})$$

L'équation III.6 est une relation pour obtenir T_0 avec des résultats expérimentaux tirés des courbes DSC.

Ainsi, tous les paramètres thermodynamiques et températures caractéristiques (ΔH , ΔS , A_s , A_f , M_s et M_f) sont rassemblés dans le tableau III.6.

Pour décrire plus en détail cet alliage, le paramètre du nombre moyen d'électrons de valence par atome (e/a) a été introduit. Il faut savoir que (e/a) a un fort impact sur les températures de transformation des alliages Ni-Mn-Sn Heusler [94].

Le nombre d'électrons de valence pour les éléments suivants est comme suit : 10 ($3d^8, 4s^2$) pour le Ni, 7 ($3d^5, 4s^2$) pour le Mn et 4 ($5s^2, 5p^2$) pour le Sn.

Le paramètre (e/a) est calculé comme suit :

$$(e/a) = [10xNi + 7xMn + 4xSn]/100 \quad (\text{III.7})$$

X= Pourcentage atomique de chaque élément.

Les configurations électroniques des couches externes des différents éléments sont extraites pour calculer les paramètres (e/a) (tableau III.7). On considère que le rapport (e/a), a un effet sur la température de début de la martensite, M_s , en raison de la relation linéaire entre eux ; M_s décline avec une valeur de (e/a) décroissante[95]. Ainsi, les deux valeurs de (e/a) et M_s doivent suivre la règle et augmenter de façon monotone[96]. Puisque la couche externe d'atome de Cu contient moins d'électrons que Ni ou Sn, la substitution de Ni par des atomes de Cu assure une réduction de la valeur de (e/a).

Par conséquent, la valeur de la température de début de la martensite diminue. Revenant à nos alliages élaborés, les valeurs obtenues de (e/a) sont représentés dans le tableau III.7. Il serait connu que le rapport (e/a), diminue avec l'ajout graduel du Cu, que ce soit par substitution du Cu par le nickel ou par l'étain. Des résultats analogues ont été conçus pour prouver la dépendance de (e/a) sur M_s et sur la teneur en Cu [86].

De toute certitude, la règle modeste entre (e/a) et la teneur en Cu ne correspond pas au résultat montré par B.Gao [97]. Ceci peut être accrédité par la quantité d'électrons de valence du Cu.

Subséquentement, la configuration électronique de Cu peut être $3d^{10}4s^1$. On ne peut choisir seulement que l'électron 4s, c'est-à-dire 1 électron, comme électron de valence de Cu, tandis que d'autres auteurs comptaient également les électrons 3d et 4s [97].

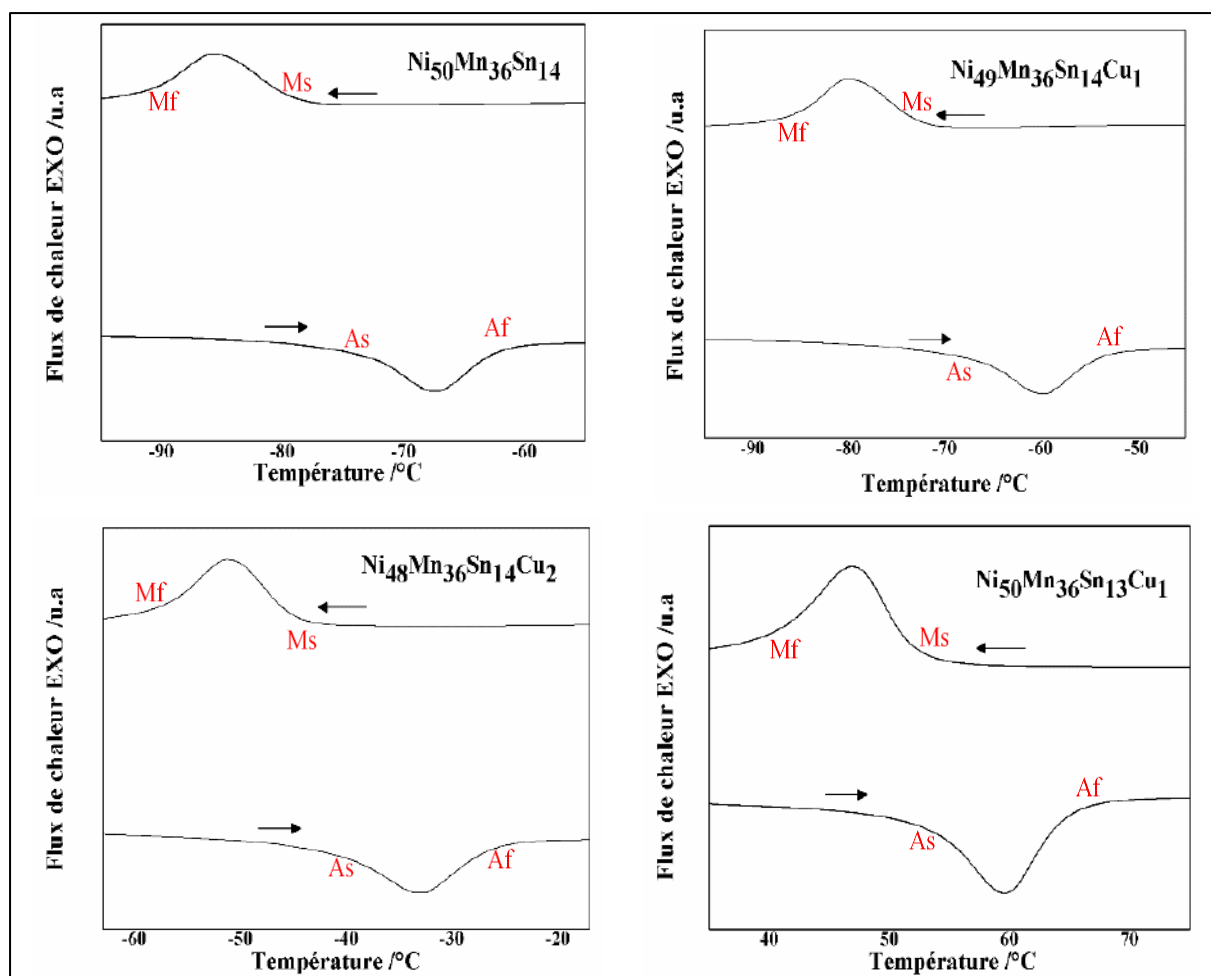


Figure III.5: courbes de DSC

Tableau III.6 : les températures de transformations caractéristiques (As, Af, Ms and Mf), les enthalpies et entropies tirés des courbes DSC durant les processus de chauffage et refroidissement.

| Rubans | Ms/K | Mf/K | As/K | Af/K | T ₀ /K | ΔH/ J. g ⁻¹ | ΔS/ J. g ⁻¹ . K ⁻¹ |
|--|--------|-------|--------|--------|-------------------|------------------------|--|
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | 194,09 | 183 | 198 | 212,2 | 203,17 | (c) 1,573 (r) 1,516 | (c) 0,0078 (r) 0,00758 |
| Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | 200,41 | 186,3 | 205,25 | 226,65 | 211,53 | (c) 1,680 (r) 1,543 | (c) 0,00794 (r) 0,00729 |
| Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 228,31 | 213 | 230,54 | 245,7 | 237,005 | (c) 2,597 (r) 2,489 | (c) 0,00951 (r) 0,0105 |
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₃ Cu ₁ | 325,02 | 316 | 325,63 | 335 | 343,51 | (c) 5,122 (r) 4,559 | (c) 0,195 (r) 0,219 |

Tableau III.7 : Paramètre (e/a) des rubans élaborés

| Rubans | Paramètre e/a |
|--|-----------------|
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ | 8,08 |
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Cu₁ | 7,99 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Cu₂ | 7,90 |
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Cu₁ | 8,05 |

La variation des paramètres thermodynamiques (enthalpies et entropies) tirés des courbes DSC durant les processus de chauffage et refroidissement dans nos alliages en fonction de e/a est illustrée sur la figure. III.6.

D'une part, Si les systèmes où la contribution principale à ΔS est vibrationnelle, comme dans les alliages Heusler à base de Cuivre, il n'y a pas de dépendance significative de e/a [98]. D'autre part, une dépendance de e/a similaire a été trouvée pour les alliages Ni-Mn-Sn, où la différence dans les interactions d'échange magnétique au-dessous et au-dessus de M_s est grande. En fait, cette grande différence a donné lieu à un changement d'entropie magnétique positif au voisinage de la transformation martensitique conduisant à un effet magnétocalorique inverse important [99]. On peut également s'attendre à ce qu'un effet similaire se produise dans notre système. Tant qu'un effet de mémoire de forme magnétique s'est produit, la présence de ferromagnétisme à l'état martensitique est nécessaire. Ainsi, l'alliage avec $e/a = 8,05$ (Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Cu₁) est un candidat particulièrement intéressant, car M_s se situe autour de la température ambiante et l'alliage devient Ferromagnétique à une température plus basse.

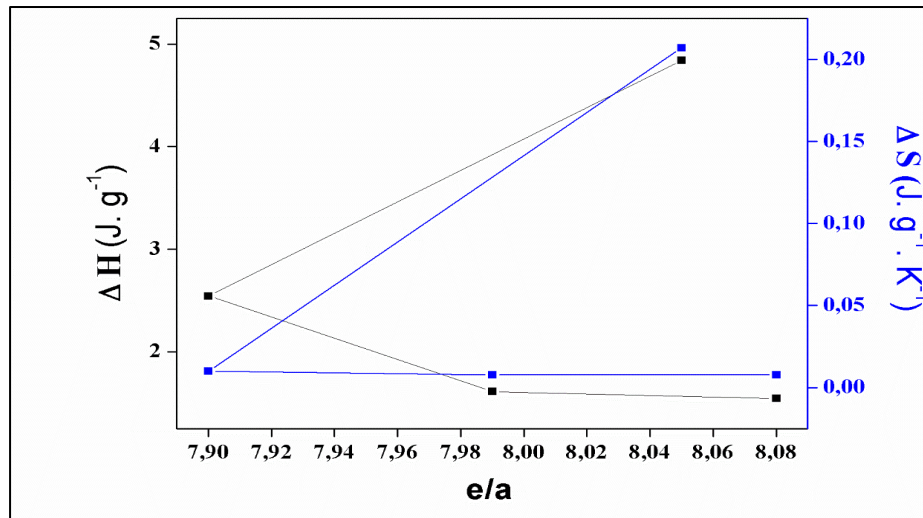


Figure III.6 : La variation des paramètres thermodynamiques (enthalpies et entropies) en fonction de e/a

VI. Propriétés magnétiques

VI.1. Cycles FC-FH-FC

Afin de bien comprendre les températures de transition et l'état magnétique des alliages, la dépendance à la température de magnétisation, M (T), des rubans étudiés dans ce chapitre, a été mesurée en champ magnétique nul (ZFC), champ refroidi (FC) et champ chauffé (FH). Les échantillons ont d'abord été refroidis à 100 K en champ nul ; puis nous appliquons un champ magnétique à l'échantillon et l'aimantation a été mesurée en chauffant avec un champ fixe, d'où l'obtention de la courbe d'aimantation ZFC. La magnétisation FC (refroidissement) a été mesurée tout en refroidissant l'échantillon à 100 K avec le champ similaire, à ce moment-là, la magnétisation FH (chauffage) a été atteinte tout en chauffant l'échantillon à 400 K sous le champ non déplacé. La dépendance de la température de l'aimantation pour tous les échantillons enregistrés 50 Oe et 50 KOe est révélée sur les figures III.7 et III.8, respectivement.

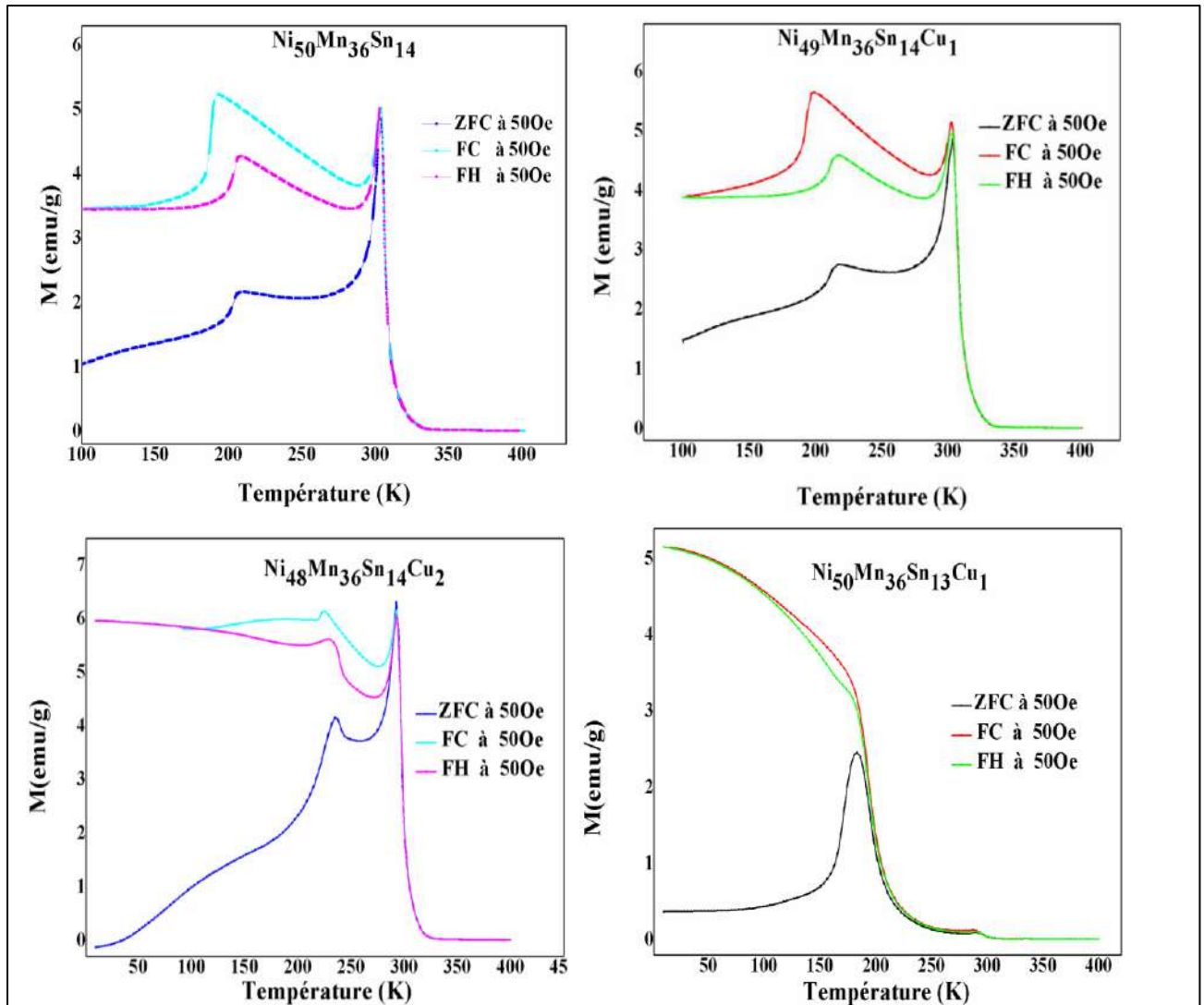


Figure III 7: Dépendance de la température d'aimantation de tous les échantillons mesurés à 50 Oe.

Grâce au processus de transition magnétique, les courbes FC et ZFC présentent un comportement réversible en raison d'une hystérésis évidente conduisant à une MT directe et inverse. La transformation martensitique nécessite une surchauffe pour transformer la martensite en austénite et un sous-refroidissement pour transformer l'austénite en martensite. Ce comportement a été présenté dans une telle hystérésis thermique dans la séquence FC-FH. De plus, sous la température de transition ferromagnétique, un écart entre les courbes ZFC et FC peut être accrédité à la coexistence du couplage antiferromagnétique (AFM) dans les rubans filés en fusion [92].

Il est à noter que la transition martensitique est une transition de premier ordre. Ceci est représenté par l'hystérésis thermique, qui est une caractéristique emblématique de la transition martensitique à austénite [90]. L'écart détecté dans l'hystérésis thermique de ZFC et FC autour de 200-220 K (Fig. 8) nous indique la position de la transformation martensitique de départ. De même, on peut comprendre que l'aimantation des alliages a une croissance mineure avec l'ajout de Cu. De même, Kun Zhang et al [92] ont déclaré le même comportement. Par une élévation supplémentaire de la température, l'aimantation a diminué rapidement pour $x = 0,1$ et 2 alliages. La température de Curie démontre une transition de caractéristiques de second ordre (aucune hystérésis thermique ne se produit autour de T_C) de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

Pour $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$, il semble que la transformation martensitique ne soit pas complètement accomplie. C'est l'effet des petits changements dans la magnétisation de l'alliage. Ceci peut être lié à l'accommodation de la structure martensitique.

On observerait que la température de transformation martensitique sera détectée à une température supérieure à la température de Curie et au-delà de la région de température de mesure, en introduisant une quantité supplémentaire de Cu. La transition martensitique peut être observée à des températures supérieures et inférieures à la température de Curie [72]. La température de Curie subit un léger changement à basse température sous l'effet de l'addition de Cu ; $T_C = 307, 306, 298$ et 294 K pour $x = 0, 1, 2$ et $y = 1$ respectivement. Les températures de transformation martensitique mesurées à partir des courbes $M(T)$ sont un peu plus faibles, par rapport aux résultats extraits des mesures DSC (tableau III.6). On peut voir que $M_s = 190$ K, 198 K, $227,5$ K et $324, 25$ K pour $x = 0, 1, 2$ et $y = 1$ respectivement. Ces divergences pourraient être liées aux conditions / effets expérimentaux tels que l'application d'un champ magnétique, ou / et l'erreur de mesure des instruments.

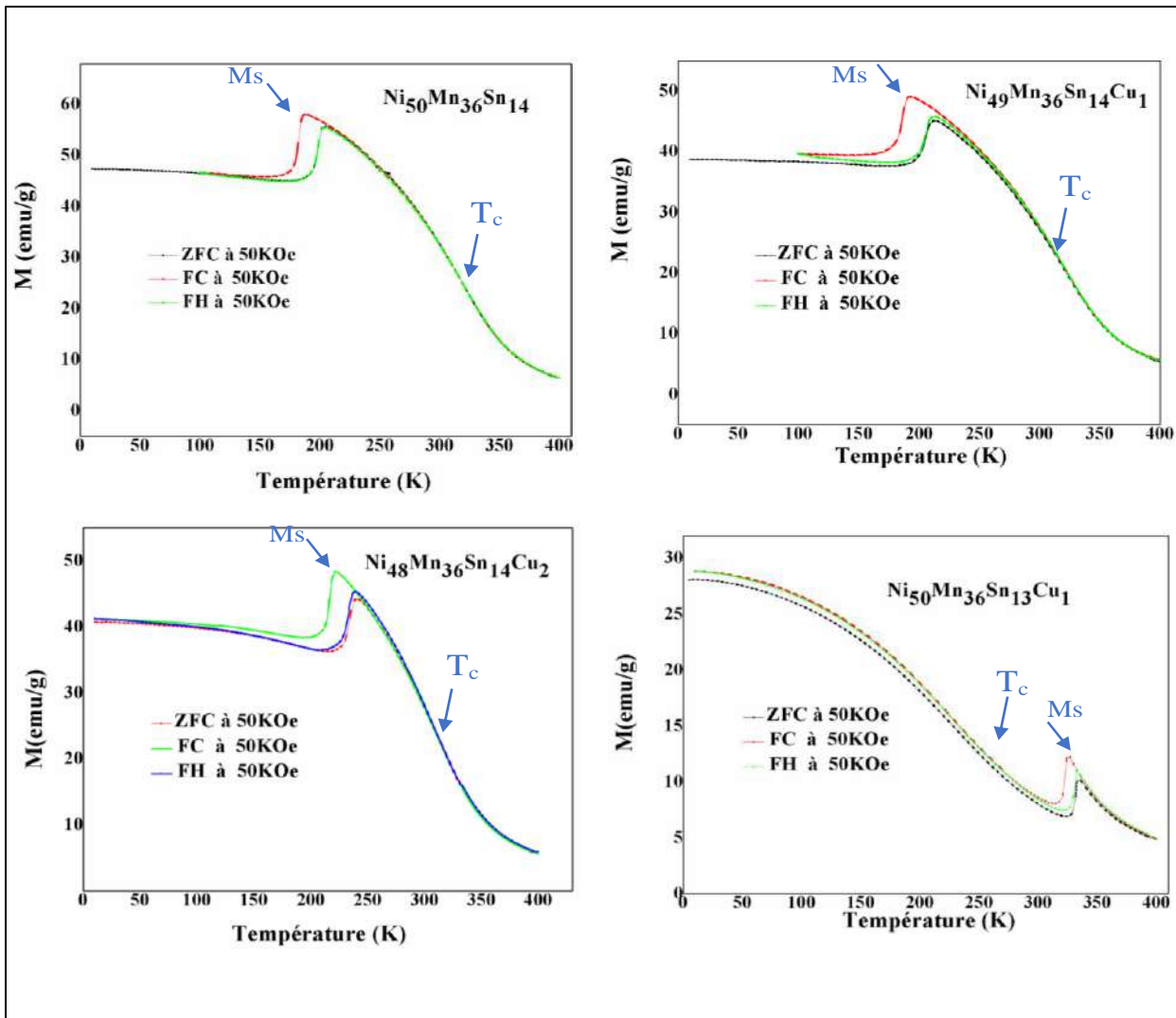


Figure III.8: Dépendance de la température d'aimantation de tous les échantillons mesurés à 50 KOe. Les Températures de transformation (M_s , M_f , A_s , A_f) sont définies comme l'intersection de l'extrapolation à partir des régions linéaires.

Les figures III.7 et III.8 reflètent également l'existence de la transformation de phase. On peut noter que la martensite est plus stable grâce à l'application d'un champ magnétique externe plus important (Fig.III.8). Il faut plus d'énergie de l'austénite à la martensite. Et cela fait passer la température de transformation martensitique à une température plus élevée. Ceci est lié à l'état ferromagnétique de la phase martensitique [100].

La figure III.9 montre les transitions de températures M_s et T_c en fonction de la concentration d'électrons de valence. De manière générale, il est admis que l'évolution de la composition chimique et de nombreux dopages dans les alliages Ni-Mn-Sn

perturbent directement les températures de transformation. Autrement dit, le rapport e/a est considéré d'affecter la température de départ de la martensite, M_s , en raison de la relation linéaire entre eux ; M_s augmente avec l'augmentation de e/a [101].

On peut apercevoir que les données de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$ sont très différées.

De plus, il a été rapporté dans les alliages Ni-Mn-Sn que le volume de maille unitaire diminue, avec l'augmentation de la température de transformation martensitique M_s [102]. On constate que ceci est en accordance avec nos résultats prouvés précédemment (Tableau III.4).

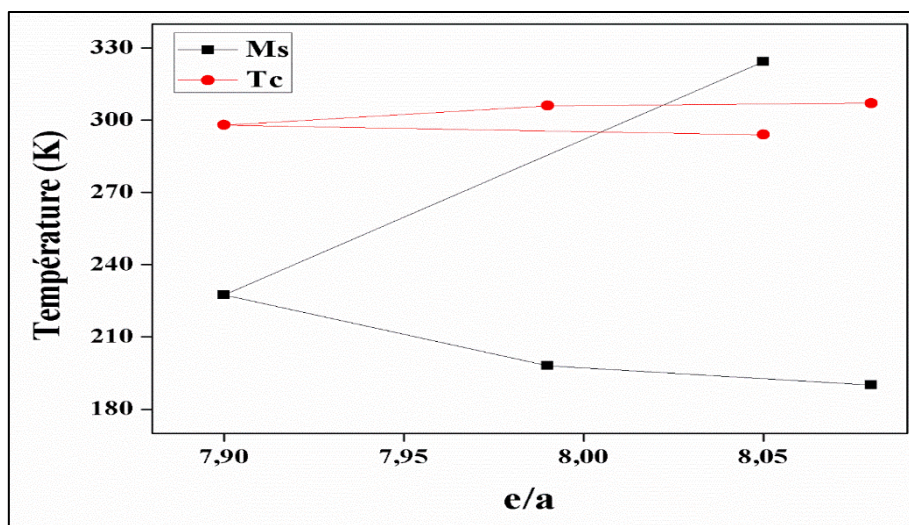


Figure III.9 : les transitions de températures M_s et T_c en fonction de la concentration d'électrons de valence.

VI.2. Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis mesurés à 50 K de tous les rubans Heusler sont représentés sur la Figure III.10. Ces cycles d'hystérésis dévoilent l'ordre ferromagnétique de tous les alliages AMF. A partir des cycles d'hystérésis, on peut percevoir le caractère magnétiquement doux de la phase austénitique, corrélé à sa structure cubique hautement symétrique et à sa faible anisotropie magnéto cristalline [103]. Ce résultat est conforme aux résultats DRX et d'affinement (structure cubique $L2_1$). Comme prévu, la phase austénitique est magnétiquement plus douce que la martensite ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$), montre une magnétisation de saturation élevée (45,13 ; 36,8 ; 37,4 et 26,10 emu/g pour $x=0, 1, 2$ et $y=1$ respectivement) à des champs faibles (50K) et une approche rapide de la saturation. Ce comportement a également été observé par L. González-Legarreta et al

[100]. De ce fait, Ces cycles d'hystérésis sont caractéristiques des matériaux magnétiques doux. Il est démontré, que le cycle d'hystérésis de la phase austénitique s'est saturé plus rapidement que celui de la martensite [104].

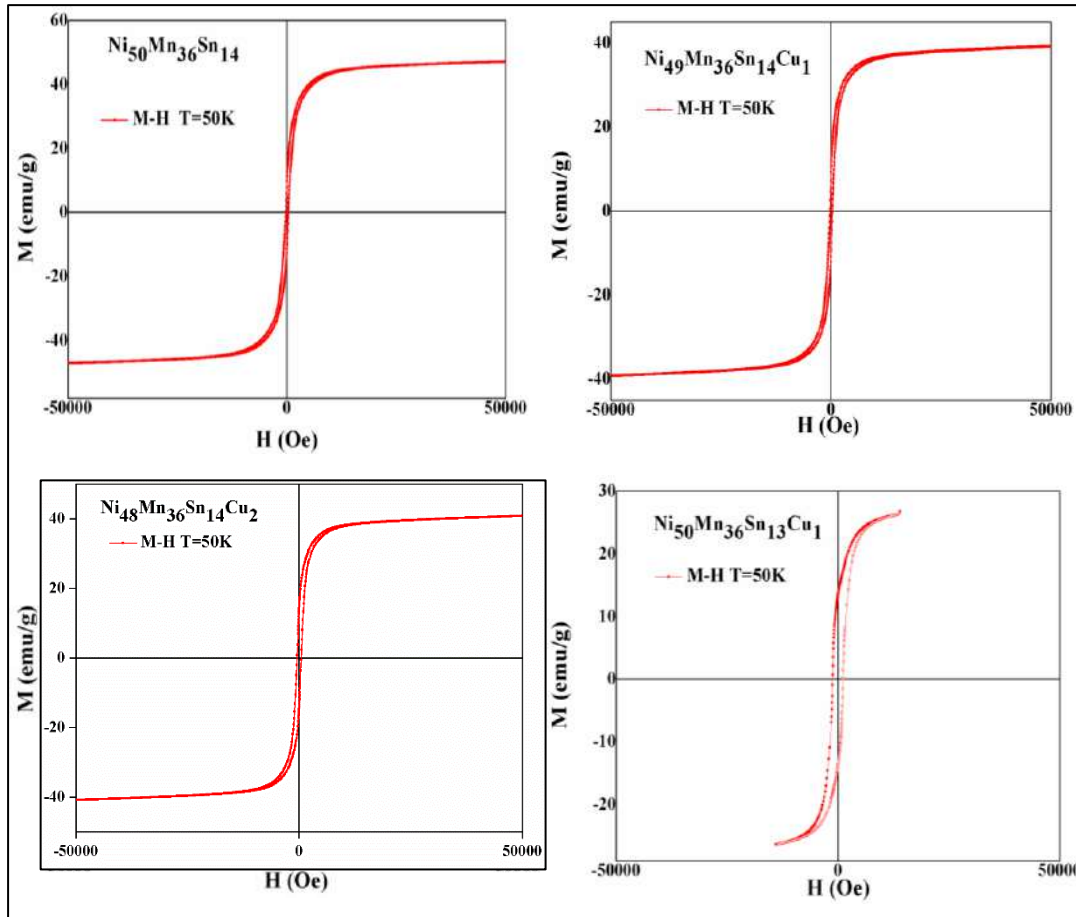


Figure III.10: Cycles d'hystérésis mesurées à 50K des alliages $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$, $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ et $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$.

La figure III.11 expose un élargissement des cycles d'hystérésis. Cependant, on remarque la présence de phénomène d'échange Bias. Les cycles d'hystérésis à 50 K montrent un effet d'échange biais négatif avec des champs de magnitudes 6,95 Oe et 48,65 Oe pour $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ et $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ respectivement. Ainsi qu'une valeur d'échange biais positive pour $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$ et $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ (13,53 Oe).

Ces valeurs ont été calculées selon la formule connue d'échange biais [105] :

$$H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad (III.8)$$

Où H_{C1} et H_{C2} sont les valeurs de champ coercitif du cycle d'hystérésis décalé.

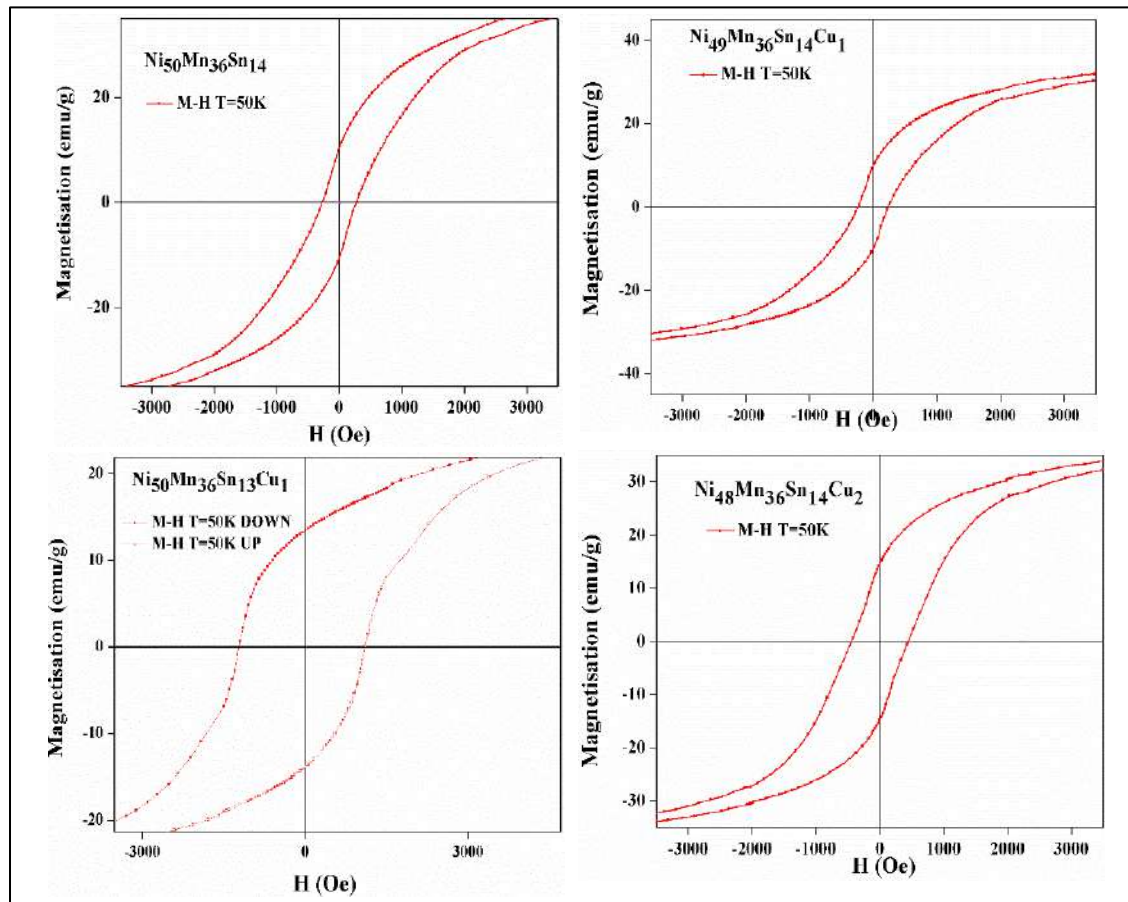


Figure III.11: Elargissement des cycles d'hystérésis mesurés à 50K.

VI.3. Mesures de Résistivité

La figure III.12 donne la dépendance à la température de la résistivité mesurée à 0 et 5 Tesla (50 000 Oe) pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ de 10 à 350 K. Pour cette phase martensitique, la résistivité diminue légèrement à mesure que la température augmente, montrant un comportement de type semi-conducteur (valeur de conductivité électrique entre celui d'un métal et d'un isolant). La transformation martensitique apporte un saut brutal de résistance électrique, ce qui a également été montré dans les alliages Ni-Mn-Sn et Ni-Mn-In Heusler [100]. Il est admis que la résistivité de la martensite est plus élevée que celle de l'austénite dans les alliages Heusler à base de Ni – Mn [106]. Au voisinage de 325 K, la résistivité chute brusquement, correspondant à la transformation

inverse. La transition de premier ordre est confirmée par l'existence d'une hystérésis thermique entre les processus de chauffage et de refroidissement autour de la température M_T . Ainsi, la diminution des valeurs de résistivité est due à la transformation des frottements martensitiques en austénitiques dans l'alliage. Il est impératif de noter qu'on peut avoir recours aux températures de curies suite aux mesures de résistivités, pareillement aux mesures de VSM. La température de curie enregistrée ici (figure III.12) est similaire à celle extraite des mesures de magnétisme.

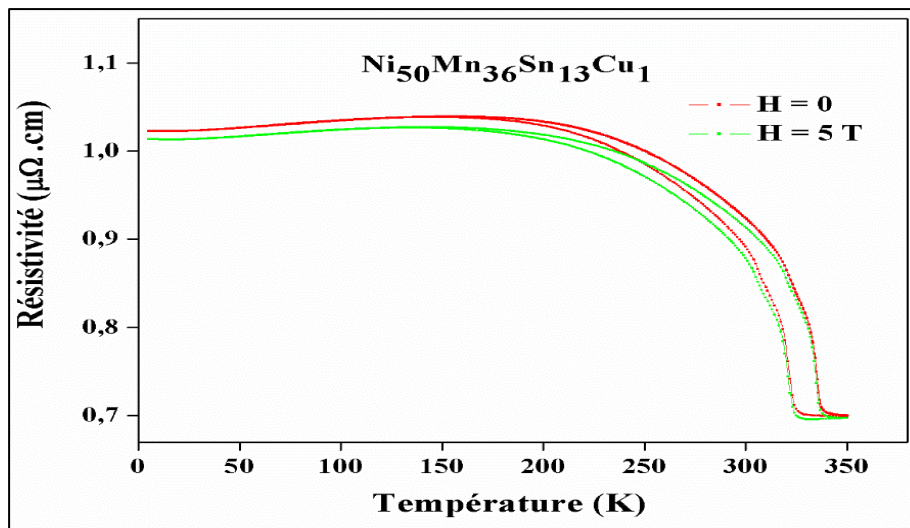


Figure III.12: la dépendance à la température de la résistivité mesurée à 0 et 5 Tesla (50 000 Oe) pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$

La dépendance de résistivité du champ magnétique (jusqu'à 9 T) à différentes températures pour $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$ est tracée sur la figure III.13. La résistivité revient à sa valeur initiale de 0, lorsque le champ magnétique est diminué de 9 T à 0 T.

De plus, comme une martensite incomplète a été transformée en austénite par chauffage, la martensite résiduelle se transforme en austénite par champ magnétique.

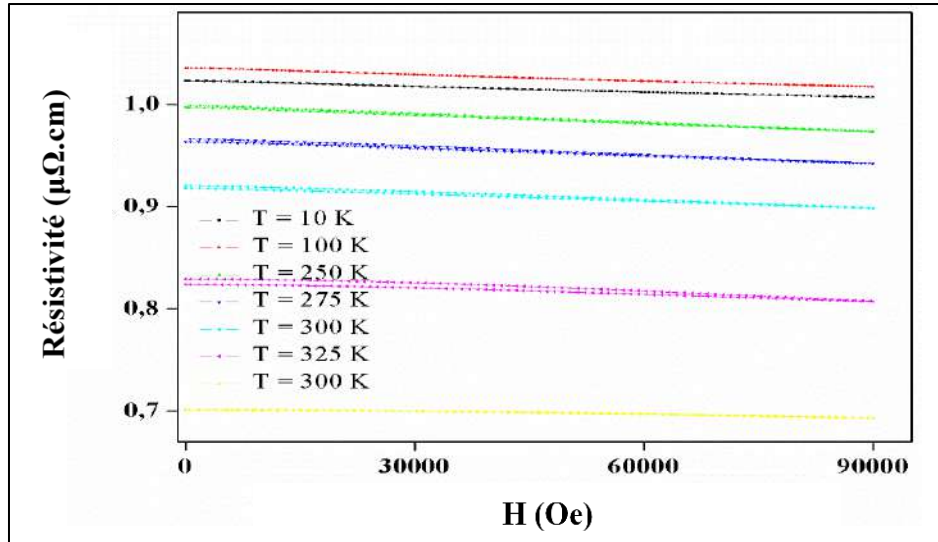


Figure III.13: la dépendance de la résistivité au champ magnétique mesurée (jusqu'à 9 T) à différentes températures pour pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Cu_1$

VI.4. Mesures de Magnéto élasticité

Les constantes magnéto élastiques des rubans $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ et $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ ont été extraites des études SMFMR (résonance ferromagnétique modulée en déformation) et données dans le tableau III.8. Pour la symétrie uni axiale, le tenseur magnéto élastique a cinq composantes indépendantes (en notation Voigt): B_{11} , B_{12} , B_{13} , B_{33} et B_{44} [107]. Pour les calculs on a considéré qu'il n'y a pas de contraintes de cisaillement dans notre système. Par conséquent, $\epsilon_{13} = \epsilon_{23} = \epsilon_{12} = 0$ (en notation Voigt $\epsilon_4 = \epsilon_5 = \epsilon_6 = 0$), et la constante magnéto élastique B_{44} n'affecte pas le changement d'énergie libre produit par les déformations. Si l'effet magnéto élastique est principalement lié à la variation de l'anisotropie magnéto-cristalline, on peut supposer que l'effet magnéto élastique volumique est relativement faible. Dans un tel cas $B_{12} = - (1/2) B_{11}$ et $B_{13} = - (1/2) B_{33}$, et l'énergie magnéto élastique dans notre système est associée à seulement deux constantes magnéto élastiques indépendantes (par exemple B_{11} et B_{33}). On voit que les constantes magnéto élastiques à température ambiante des rubans sont relativement faibles de l'ordre de 10^6 erg / cm^3 pour l'échantillon $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, et de l'ordre de 10^5 erg / cm^3 pour l'échantillon $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$. L'anisotropie des constantes magnéto élastiques est négligeable. Les constantes de magnétostriction des rubans $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ et $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ $\lambda_s (B_{ij})$ sont données dans le tableau III.8, et ont été

calculées en utilisant la formule de magnétostriction de saturation d'un échantillon isotrope :

$$\lambda_s(B_{ij}) = -\frac{B_{ij}}{c_{11}-c_{12}} \quad (\text{III.8})$$

Nous avons utilisé les constantes élastiques pour le composé Ni₂MnSn; constante élastique de C11 = 161 GPa et constante élastique de C12 = 137 GPa [108].

Tableau III.8: Constantes magnéto élastiques et magnétostriction des alliages Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ et Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Cu₂.

| Echantillon | Constante magnéto élastique, B11, erg/cm ³ | Constante magnéto élastique, B33, erg/cm ³ | Constante de magnétostriction, λ _s (B11) | Constante de magnétostriction, λ _s (B33) |
|--|---|---|---|---|
| Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | 1,16 E ⁺⁰⁶ | 1,61 E ⁺⁰⁶ | -4,03 E ⁻⁰⁶ | -6,70 E ⁻⁰⁶ |
| Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ | 3,23 E ⁺⁰⁵ | 3,90 E ⁺⁰⁵ | -1,35 E ⁻⁰⁶ | -1,62 E ⁻⁰⁶ |

Résumé du chapitre

Les températures de transformations martensitiques, les propriétés thermodynamiques (enthalpies et entropies), les propriétés magnétiques, les propriétés magnéto élastiques et les caractéristiques de mémoire de forme peuvent être ajustées de manière significative par dopage de Cu dans des rubans $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Cu}_{x,y}\text{Sn}_{14-y}$ produits par fusion. Il a été constaté que le comportement de transition martensitique et les propriétés magnétiques sont sensibles à la teneur en Cu, même en petites quantités. Les mesures XRD démontrent que la structure subit l'existence de l'état austénitique $L2_1$ lorsque $x = 0, 1$ et 2 , et une structure martensitique modulée avec substitution Cu sur les sites Sn. La température de départ martensitique augmente de 194 K à 228 K , au moyen de l'augmentation de la substitution de Cu pour Ni. De plus, la température de Curie T_C de l'état austénitique diminue un peu. Aussi, la substitution de Cu pour Sn convertit de manière significative la transformation martensitique en températures élevées de 194 K à 325 K . À partir de mesures calorimétriques et magnétiques, nous pouvons nous assurer que les rubans produits en fusion étudiés dans ce travail sont de bons alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Pour le champ magnétique ou la modulation de déformation, les effets magnéto élastiques et de magnétostriction dans les rubans sous forme d'alliages $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ Heusler à température ambiante sont relativement faibles.

CHAPITRE VI
Transformations
martensitiques, analyses
thermiques et propriétés
magnéto-caloriques des
alliages Ni-Mn-Sn-Pd

CHAPITRE IV

Transformations martensitiques, analyses thermiques et propriétés magnéto-caloriques des alliages Ni-Mn-Sn-Pd

I. Introduction

Les alliages Heusler, attirent une large attention, en raison de leur potentiel à développer de nouveaux actionneurs intelligents avec des propriétés améliorées [109]. Certains alliages Heusler affichent en même temps des propriétés à mémoire de forme et ferromagnétiques mutuellement, et les deux effets peuvent être réglés par la température, ou le champ magnétique exercé. Ces effets sont attribués à une transformation martensitique de premier ordre par un couplage magnéto structural robuste dans lequel une phase austénitique mère cubique à haute température se transforme en une phase martensitique d'ordre bas en abaissant la température [110]. En général, les alliages à base de Ni-Mn ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur applicabilité à la réfrigération magnétique (RM). Cette technologie est basée sur le soi-disant effet magnéto-calorique (EMC) est une méthode de refroidissement alternative pour la technologie de réfrigération par compression de vapeur courante [111]. Il convient de noter que la RM est une technologie respectueuse de l'environnement. Une fois qu'un champ magnétique est appliqué, le changement d'entropie magnétique (ΔSM) provoque l'effet magnéto-calorique (défini comme EMC direct lorsque le changement d'entropie totale est négatif et EMC inverse lorsque le changement d'entropie totale est positif) [112]. Ainsi, le EMC géant a été signalé dans différents alliages Ni-Mn- (Sn, In) [113]. Outre les valeurs de ΔSM élevées, la puissance de refroidissement (RCP) est considérée comme un paramètre important pour évaluer le potentiel des matériaux réfrigérants. Également, l'ajout d'un quatrième élément aux systèmes Ni-Mn-Sn est une stratégie courante pour régler les transformations structurales-magnétiques et le comportement magnétique des AMF, en améliorant les propriétés même si elle peut également modifier

la structure [21]. De nombreux systèmes quaternaires ont été établis, tels que ceux avec addition de Cu [3], Co [4], Fe [23], W [24] ou Pd [26]. Les ajouts produisent généralement un décalage des températures de transformation. Un paramètre a été défini qui influence les températures de transformations est e/a (concentration moyenne d'électrons externes par atome) [114], qui offre un moyen approprié de contrôler la température de transition.

Dans ce chapitre, nous allons produire des alliages $Ni_{50-x}Pd_{x,y}Mn_{36}Sn_{14-y}$ ($x = 1, 2$ et $y = 1$) avec addition de Pd pour remplacer Ni ou Sn. Si on la compare à la structure stœchiométrique de Heusler ($X_{50}Y_{25}Z_{25}$), pour $x = 1, 2$ on s'attend à ce que la substitution Pd de Ni soit effectuée dans les sites X tandis que pour $y = 1$ la substitution Pd de Sn dans les sites Z. Nous aspirons donc, à interpréter l'impact de l'ajout d'élément Pd non magnétique sur la structure magnétique et les caractéristiques de transformation de phase.

II. Elaboration des échantillons étudiés

Des éléments préliminaires de haute pureté de Ni, Mn, Sn et Pd (> 99,98%) ont été utilisés afin de préparer des massifs d'alliages $Ni_{50-x}Pd_{x,y}Mn_{36}Sn_{14-y}$ ($x = 1, 2$ et $y = 1$), en pourcentage atomique, en utilisant un four à arc de type Bühler MAM-1 compact, sous atmosphère d'argon. Les massifs ont été refondus à cinq reprises pour garantir une bonne homogénéité. Par la suite, l'alliage massif a été éjecté dans un tube à quartz, sur la surface d'une roue en cuivre tournant à une vitesse linéaire (48 m/s). C'est la méthode de solidification rapide ; le jet du métal, forme au contact de la surface de refroidissement, des rubans métalliques solidifiés. Dans ce chapitre, les rubans analysés possèdent une taille comprise entre 1 et 2 mm de largeur, entre 10 et 20 microns d'épaisseur et entre 1 et 10 cm de longueur et correspondent aux alliages



III. Etude structurale des rubans élaborés

Les diagrammes de diffraction XRD à température ambiante de $\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-y}$ ($x = 1$ et 2 ; $y = 1$) sont donnés dans la figure IV.1. Les diagrammes XRD peuvent être indexés en considérant une austénite simple cubique avec la structure cristalline $L2_1$ extrêmement ordonnée (groupe d'espace $Fm-3m$). Ainsi, la transition martensitique est attendue en dessous de la température ambiante.

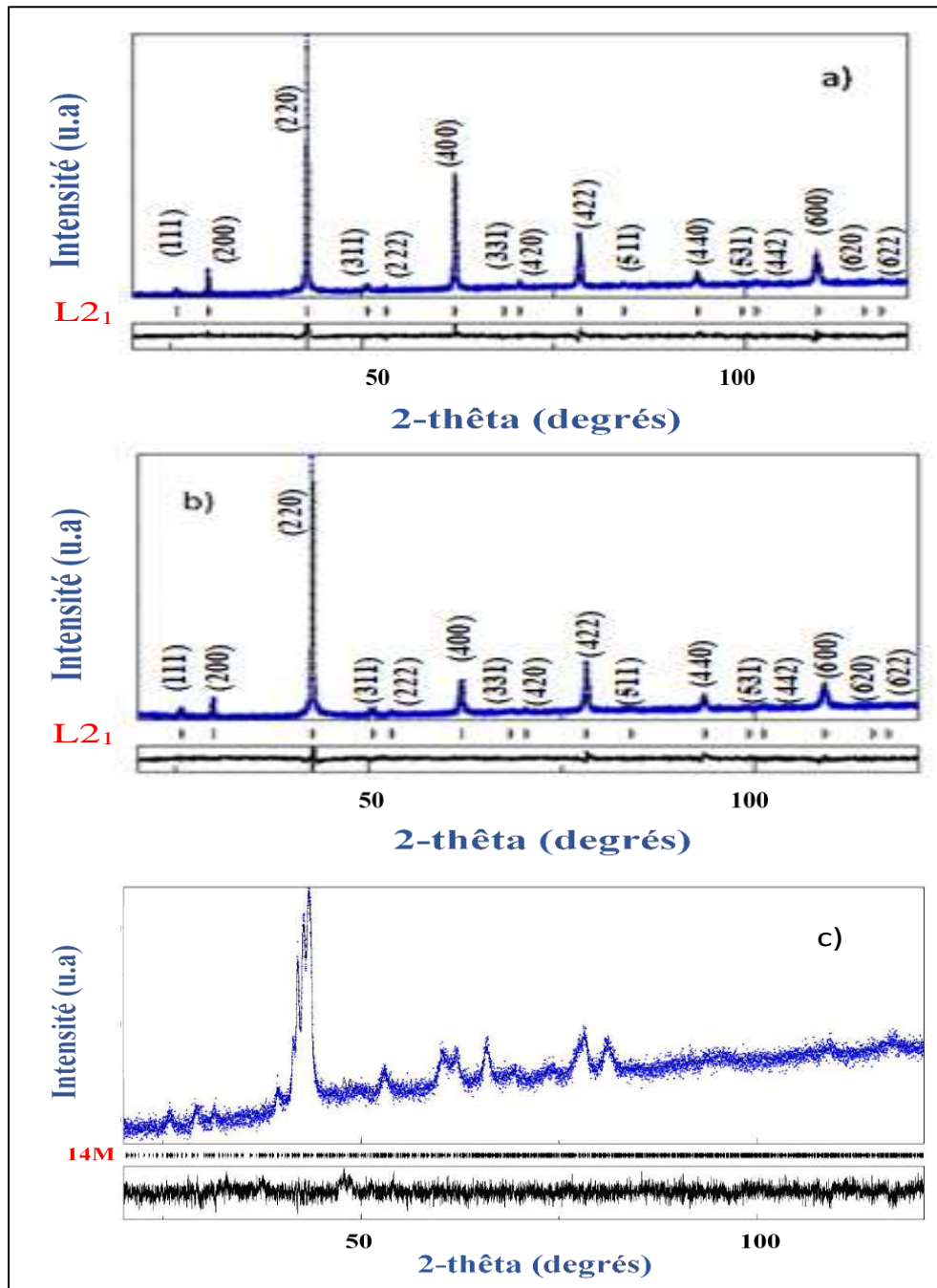


Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X à température ambiante :
 (a) $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_1$, (b) $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_2$, et (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$

Les paramètres de réseau pour ces échantillons sont 5,993 et 6,001 Å, pour $x = 1$ et 2 respectivement. La figure IV.1 (c) révèle le diffractogramme DRX de l'échantillon $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$ à température ambiante. Le diffractogramme expérimental est bien affiné avec une structure martensite monoclinique (groupe d'espace P2 / b). Les paramètres de réseau sont $a = 4,688$ Å, $b = 6,094$ Å, $c = 31,593$ Å et $\beta = 92,35^\circ$. Cette phase monoclinique a une modulation de 14 M selon la direction c.

Comme le montre la figure IV.2, on constate que le pic de réflexion (2 2 0) se déplace vers un angle inférieur lorsque nous augmentons la substitution de Ni par Pd, conduisant à la croissance du volume cellulaire.

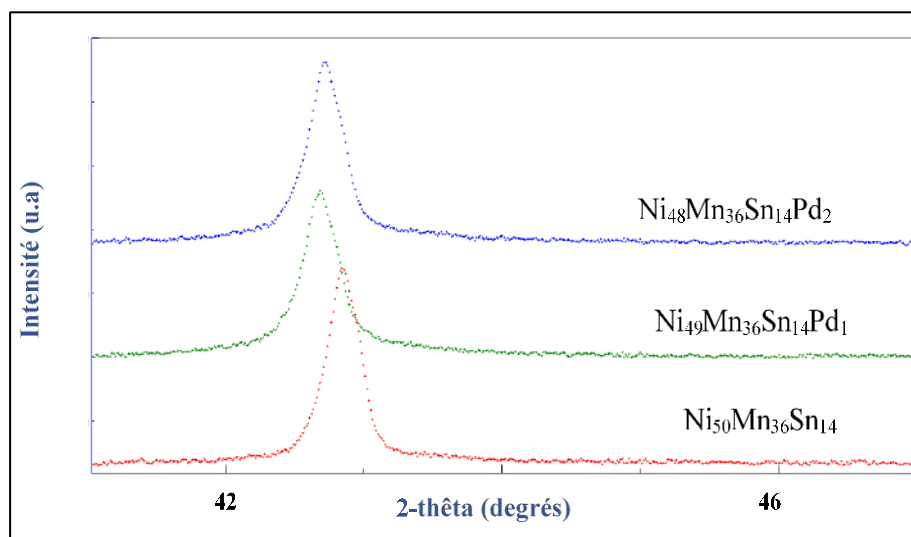


Figure IV.2 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des alliages avec Pd (agrandissement de pics 2 2 0).

Un comportement analogue a également été observé dans des échantillons $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_x$ [26], confirmant que cet effet est probablement dû à la substitution du Pd (1,79 Å) d'un rayon atomique plus grand que celui de Ni (1,62 Å).

De plus, pour calculer les volumes des mailles ; le volume est : $V = abc$; pour la maille cubique austénitique et $V = abc \sin\beta$ pour la maille monoclinique martensitique.

Les volumes des mailles sont donc, représentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Volumes des mailles austénitiques et martensitiques.

| Rubans | Volume de la maille (\AA^3) |
|---|--|
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Pd₁ | 215,24 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄ Pd₂ | 216,10 |
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃ Pd₁ | 901,81 |

On observe l'augmentation des volumes de mailles pour les rubans des austénites tout en additionnant la teneur en Pd ($V = 213,84 \text{ \AA}^3$ pour l'alliage sans Palladium). Ainsi que pour la martensite le volume de la maille est plus élevé.

Il est connu que la température de transformation martensitique caractéristique des échantillons de Heusler est fortement affectée par les distances interatomiques Mn–Mn [115]. Néanmoins, la différence détectée dans le paramètre de réseau a , dans nos travaux, n'est pas significative (autour de 0,008 nm), désignant que le décalage de la température martensitique de départ (M_s) n'est pas ici lié au changement de séparation de longueur Mn – Mn. Cela est probablement dû au paramètre (e/a) [114]. Les valeurs calculées de (e/a) sont données dans le tableau IV.2. La réduction de (e/a) augmente alors le paramètre de réseau et par conséquent augmente le volume cellulaire. Ceci est cohérent avec les volumes de nos échantillons élaborés.

Tableau IV.2 : Paramètre (e/a) des rubans élaborés

| Rubans | Paramètre e/a |
|--|-----------------|
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Pd₁ | 8,02 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Pd₂ | 7,96 |
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Pd₁ | 8,08 |

Concernant l'occupation des sites cristallographiques dans ces types d'alliages, dans le cas des alliages Heusler stœchiométriques Ni_2MnSn , Ni, Mn et Sn occupent des sites cristallographiques spécifiques comme remarqué et décrit dans la référence [83]. Cependant, dans notre composition $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ hors stœchiométrie, certains sites Sn pourraient être occupés par l'excès d'atomes de Mn. Par conséquent, Mn a des atomes

de Mn comme voisins adjacents (direction 110). En conséquence, la séparation de longueur Mn-Mn est plus petite que celle dans la stœchiométrie [4]. Dans le cas des alliages $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_x$, l'impact du rapport (e / a) peut-être éliminé car on substitue Pd par Ni et tous les deux appartiennent au même groupe du tableau périodique et à la même position des alliages X_2YZ Heusler (position X).

Tous les diffractogrammes sont indexés et affinés avec succès en appliquant la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Maud (version 2,94) [116]. On aperçoit un bon ajustement entre les modèles expérimentaux et calculés, sauf pour le maximum de certains pics. Le léger écart d'intensité des pics est probablement dû à l'effet de texture et à l'anisotropie favorisés par la solidification rapide durant le processus de fabrication des alliages [39]. Le paramètre de qualité d'affinement (GOF) a des valeurs comprises entre 1,095 et 1,165. De même, à partir des diffractogrammes DRX, une structure polycristalline peut être suspecte. L'intensité relative des réflexions de la structure $L2_1$ diffère d'un alliage à autre, prenant à titre d'exemple le rapport entre les réflexions (4 0 0) et (4 2 2). Il est bien connu, que les rubans filés en fusion sont polycristallins et formés de grains équiaxes dans la surface en contact avec la roue tournante et de grains colonnaires entre ces grains et la surface libre de l'alliage [117]. La structure nanocristalline pourrait rendre difficile la transition vers la phase martensitique et la déplacer vers des températures plus basses [3].

IV. Microstructure et analyse de la composition des rubans

Nous allons analyser, initialement la microstructure puis la composition de nos échantillons. La figure IV. 3 (a-c) illustre la microstructure de rubans formés $\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-y}$, pour $x = 1, 2$ et $y = 1$, respectivement. Cette figure montre bien la morphologie de la section transversale de rupture de rubans obtenus. Tous les rubans ont une morphologie similaire, qui se compose d'une couche fine de petits grains équiaxes du côté de la roue. Généralement, la face qui représente la section transversale de fracture dans les rubans est caractéristique d'irrégularité et de difformités géométriques. La forme des grains des rubans Heusler change adoptant une structure colonnaire typique.

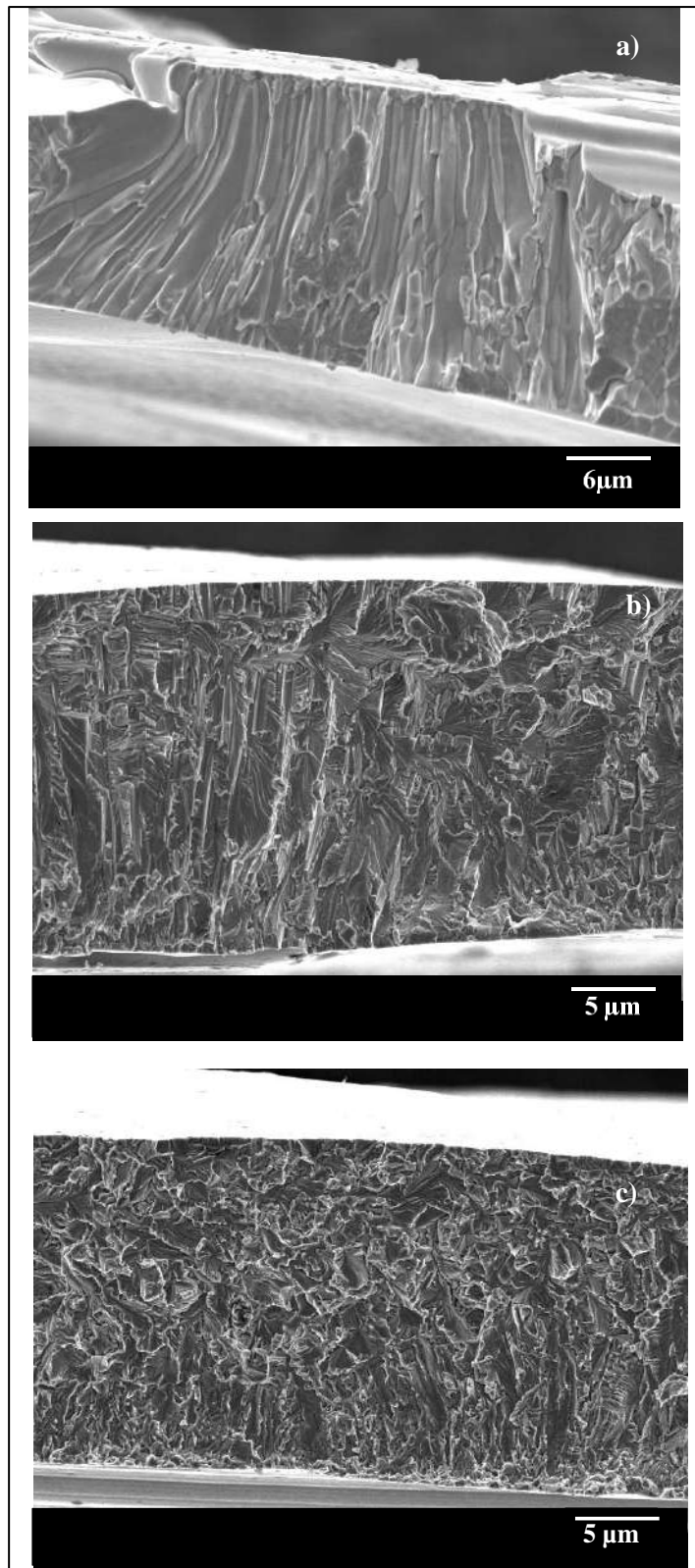


Figure IV.3: Micrographies MEB de la coupe transversale : (a) $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$, (b) $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Pd_1$, et (c) $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$.

La structure des rubans obtenus a été vérifiée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au microscope électronique à balayage.

La micro-analyse EDX, réalisée sur des endroits différents sur la surface et en coupe pour les échantillons de $Ni_{50-x}Pd_xMn_{36}Sn_{14-y}$ ($x = 1, 2$, et $y=1$), ont une composition moyenne assez proche de la valeur nominale.

Ce qui certifie une composition homogène dans les échantillons élaborés (Tableau. IV.3).

Tableau IV.3 : Composition des rubans filés par fusion extraits de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

| X, Y (%.at) | Ni (%.at) | Mn (%.at) | Sn (%.at) | Pd (%.at) |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| X=1 | 49,94 | 35,41 | 13,83 | 0,82 |
| X=2 | 49,81 | 35,34 | 12,88 | 1,97 |
| Y=1 | 50,38 | 35,73 | 13,06 | 0,83 |

V. Analyses thermiques

Afin de clarifier davantage les températures de transition et les paramètres thermodynamiques (enthalpie, entropie) dans les échantillons de Ni-Mn-Sn-Pd, nous avons mesuré les courbes de DSC au cours de refroidissement et chauffage dans chaque composition (y compris la composition sans Pd pour comparaison), comme illustré dans la figure IV.4. Ces courbes montrent des pics exothermiques et endothermiques spécifiques avec une hystérésis thermique restreinte. Celles-ci indiquent une transition de phase du premier ordre, martensitique (lors du refroidissement) et, inversement, austénitique (lors du chauffage)[118]. Les pics observés dans les courbes DSC proviennent d'une chaleur associée à la formation de martensite et d'austénite. On remarque visiblement l'existence de petits pics supplémentaires, comme point d'inflexion à haute température, à la fois lors du chauffage et du refroidissement (avec hystérésis insignifiante) dans les courbes DSC de $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$. Ceux-ci sont

accrédités à la transition de Curie de la phase austénitique (T_c^A) [119], car il y a présence d'une hystérésis importante.

Il existe une autre caractéristique distinctive dans les mêmes courbes DSC ; c'est la petite anomalie de l'hystérésis thermique, précisément à l'extrémité de la transition austénite-martensite, c'est-à-dire $A_f \leq T \leq A_s$ (pendant le chauffage). Cela pourrait proposer une phase secondaire, qui subventionne la transformation avec un terme d'énergie excédentaire. Néanmoins, l'absentéisme du deuxième processus thermique a été vérifié par l'analyse XRD. Un tel comportement a été avoué par P. Czaja et tous [120].

On peut constater aussi, que la transformation martensitique de l'échantillon $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ est juste au-dessous de la température ambiante, tandis que pour les alliages $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Pd_1$ et $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Pd_2$, la transformation est dans une région de température beaucoup plus basse. Cette conclusion est bien corrélée avec l'analyse DRX. Les températures caractéristiques des températures de départ / finale de la transformation liées à la formation réversible d'austénite et de martensite ont été évaluées à partir des pics de DSC par la méthode de tangente. En comparant les alliages $x = 0$ à $x = 1$ et $x = 0$ à $x = 2$, le changement de M_s est significatif où $\Delta M_s = 14$ K et 39 K, respectivement. Un ΔM_s plus important est trouvé en raison de la substitution de 1 at. % Pd dans l'alliage $y = 1$ (site Z de la structure Heusler).

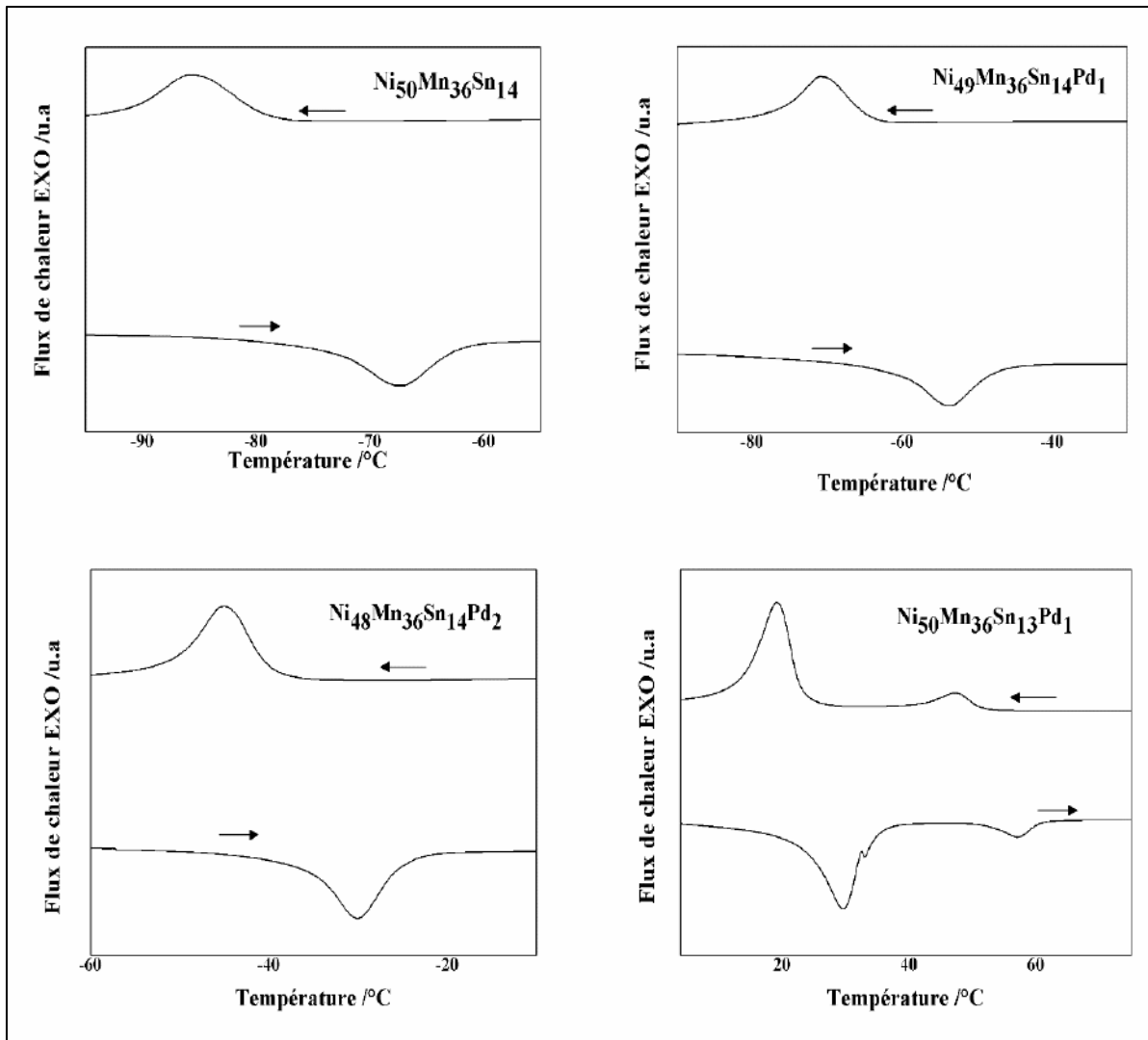


Figure IV.4 : Courbes de DSC

D'un point de vue thermodynamique, la transformation martensitique peut se produire, généralement, lorsqu'une quantité supplémentaire d'énergie chimique dépasse la différence d'énergie libre de Gibbs ΔG entre les états austénitiques et martensitiques. Par la suite, une baisse de la valeur de M_s devrait être prévisible lorsque ΔG croît [121]. En se basant des données calorimétriques, le changement d'entropie (ΔS) lié à la transformation structurelle peut être calculé par l'équation suivante [122]:

$$\Delta S = \int_{T_s}^{T_f} \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (\text{IV.1})$$

Les intégrales ont été calculées mathématiquement, où dQ / dt est l'échange de chaleur (Q est l'aire du pic DSC), dT / dt est la vitesse de chauffage ou de refroidissement et T_s

et T_f sont les températures initiales et finales de la transition austénitique / martensitique. Tous les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS) et les températures caractéristiques sont rassemblés dans le tableau VI.4. T_0 est la température d'équilibre thermodynamique définie comme :

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (\text{IV.2})$$

Pour bien reconnaître l'impact de la substitution de Pd sur la transition de phase martensitique, un aperçu supplémentaire du paramètre e/a pour ces alliages a été analysé. Afin de calculer le rapport e/a , on extrait les configurations électroniques des couches externes des différents éléments constituant le système d'alliage. Comme indiqué dans la littérature [123], une relation linéaire est attendue entre la transition de phase structurale et la valeur e/a . Ainsi, e/a et M_s ont la même tendance et augmentent de façon monotone [46]. Plus le e/a est élevé, plus les températures de transformation structurale sont élevées. M_s augmente avec la substitution de Pd pour Ni et Sn. De ce fait, dans les alliages $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_x$, l'impact de e/a peut-être négligé, étant donné que Ni et Pd étaient tous les deux positionnés dans la même colonne du tableau périodique et des sites X de la structure Heusler.

Tableau IV.4 : Les températures de formation d'austénite et de martensite (A_s , A_f , M_s et M_f) et les paramètres thermodynamiques (enthalpie et entropie) ; (c) chauffage, (r) refroidissement.

| Composition | M_s/K | M_f/K | A_s/K | A_f/K | T_0/K | $\Delta H/\text{J g}^{-1}$ | $\Delta S/\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|--|
| $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ | 194,09 | 182,75 | 198,89 | 212,75 | 203,42 | (c) 1,573 (r) 1,516 | (c) 0,0078 (r) 0,00758 |
| $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$ | 295,85 | 286 | 296,6 | 307 | 301,425 | (c) 0,626 (r) 0,612 | (c) 1,595 (r) 1,633 |
| $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_1$ | 208,76 | 193 | 211,8 | 225 | 216,88 | (c) 1,539 (r) 1,332 | (c) 0,0035 (r) 0,0030 |
| $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Pd}_2$ | 233,26 | 219,2 | 219,2 | 247 | 240,13 | (c) 2,939 (r) 2,994 | (c) 0,0122 (r) 0,0124 |

VI. Propriétés magnétiques

VI.1 Cycles FC-FH-FC

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, des échantillons a été mesurée avec les approches ZFC, FC et FH. Tout d'abord, les échantillons ont été refroidis à 10 K en champ nul. Pour obtenir la courbe d'aimantation ZFC, un champ magnétique a été appliqué à l'échantillon et nous mesurons l'aimantation en chauffant avec un champ fixe. Plus tard, l'échantillon a été refroidi en appliquant le même champ, et la courbe de magnétisation FC (refroidissement) a été obtenue. Enfin, la courbe FH a été obtenue en chauffant les rubans à 400 K. L'évolution de l'aimantation pour tous les échantillons (mesures à des champs magnétiques externes de 50 Oe et 50 KOe) est représentée sur les figures IV.5 et IV.6, respectivement. Les courbes FC et ZFC nous procure des informations sur les processus réversibles en raison d'une hystérésis désignée par une transition martensitique directe et inverse. L'hystérésis déterminée par ZFC et FC est une caractéristique représentative de la transformation structurelle magnétique du premier ordre.

L'aimantation dans la figure IV.5 montre la présence d'une hystérésis thermique à 194,09 K, 208,76 K, 233,26 K pour $x = 0, 1$ et 2 respectivement (les températures sélectionnées sont celles du début de la transition martensite). Au fur et à mesure que la température augmente, on observe une décroissance rapide des courbes $M(T)$ près de 310 K, associée à la température de Curie. Cela prouve l'existence d'une transformation ferro-paramagnétique. La transformation magnétique se trouve dans une région de température qui correspond à la phase austénitique, T_C^A . Il est à noter que la transformation martensitique peut apparaître à des températures supérieures ou inférieures à celle magnétique [72].

Un comportement plus complexe est montré dans l'échantillon $y = 1$. En dessous de la température M_s , la magnétisation a dévoilé une légère augmentation lors du refroidissement, d'environ (2–6 emu / g). Cela propose que la transition de Curie de la martensite (T_C^M) se produit à des températures inférieures à la température de départ de la martensite, alors que le T_C^A est proche de 310 K. Comme leur température T_0 est de

301,425 K, la proximité des deux transformations fait de cet alliage un bon candidat pour l'applicabilité près de la température ambiante.

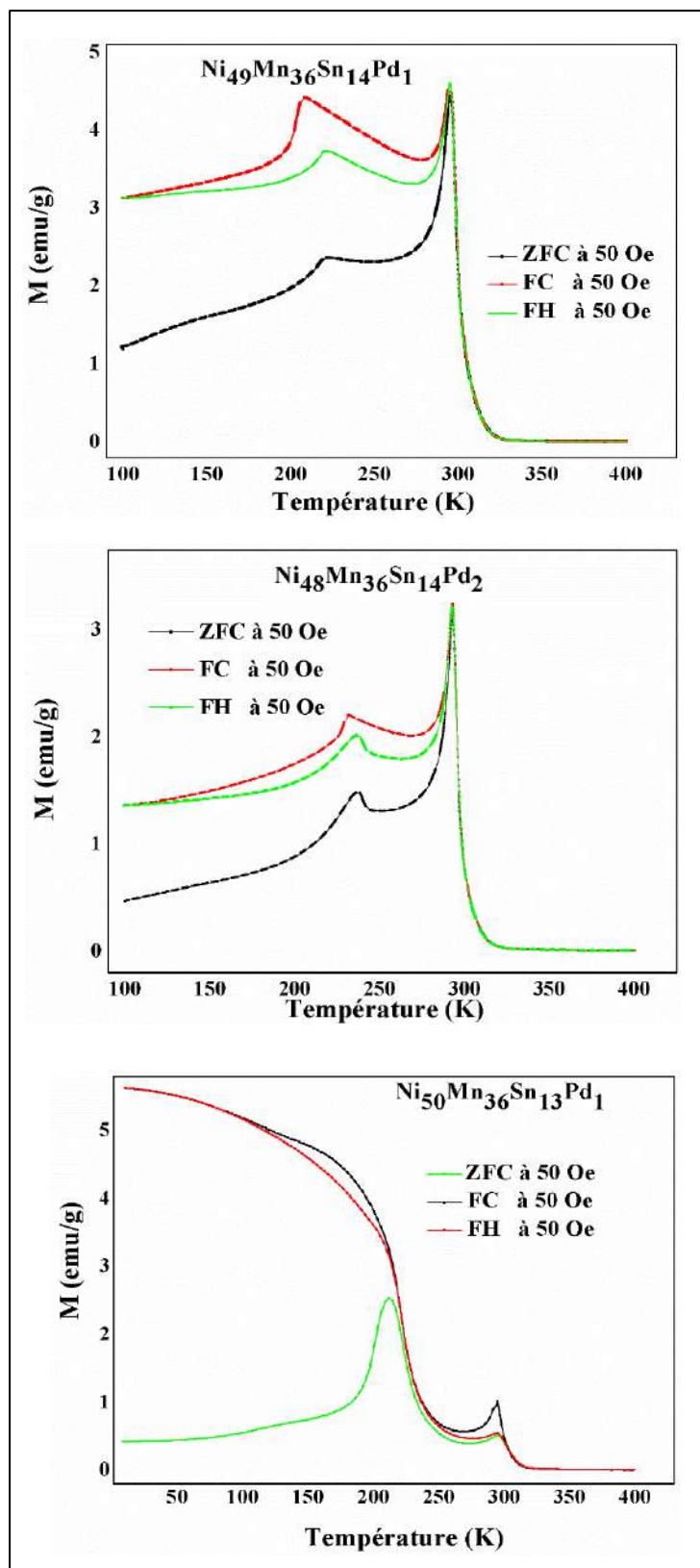


Figure IV.5: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés à 50 Oe.

On remarque pour ($y=1$) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$, que l'aimantation n'était pas très claire, nous procédons alors au même processus d'aimantation en appliquant un champ magnétique plus important ; 50 kOe. Comme on l'aperçoit, une valeur élevée du champ magnétique appliqué est associée à une stabilisation plus élevée de la martensite [3].

La température de transformation martensitique passe à une température plus élevée, en raison du gain d'énergie de l'austénite vers la martensite et inversement, et plus précisément, il faudra plus d'énergie pour atteindre la martensite [100].

Comme illustré sur la figure IV.6, nous enregistrons la transition de curie de l'austénite à 320 K. La transition martensitique avec $M_s = 295$ K s'est produite avant la région de température de la transition de Curie.

En atteignant la température M_s , pour tous les alliages Heusler, l'aimantation accentue une baisse cruciale. Par la suite, lors d'un refroidissement supplémentaire, nous avons révélé une croissance rapide à ~ 250 K, ce qui est symptomatique de la transition Curie de la martensite (T_C^M).

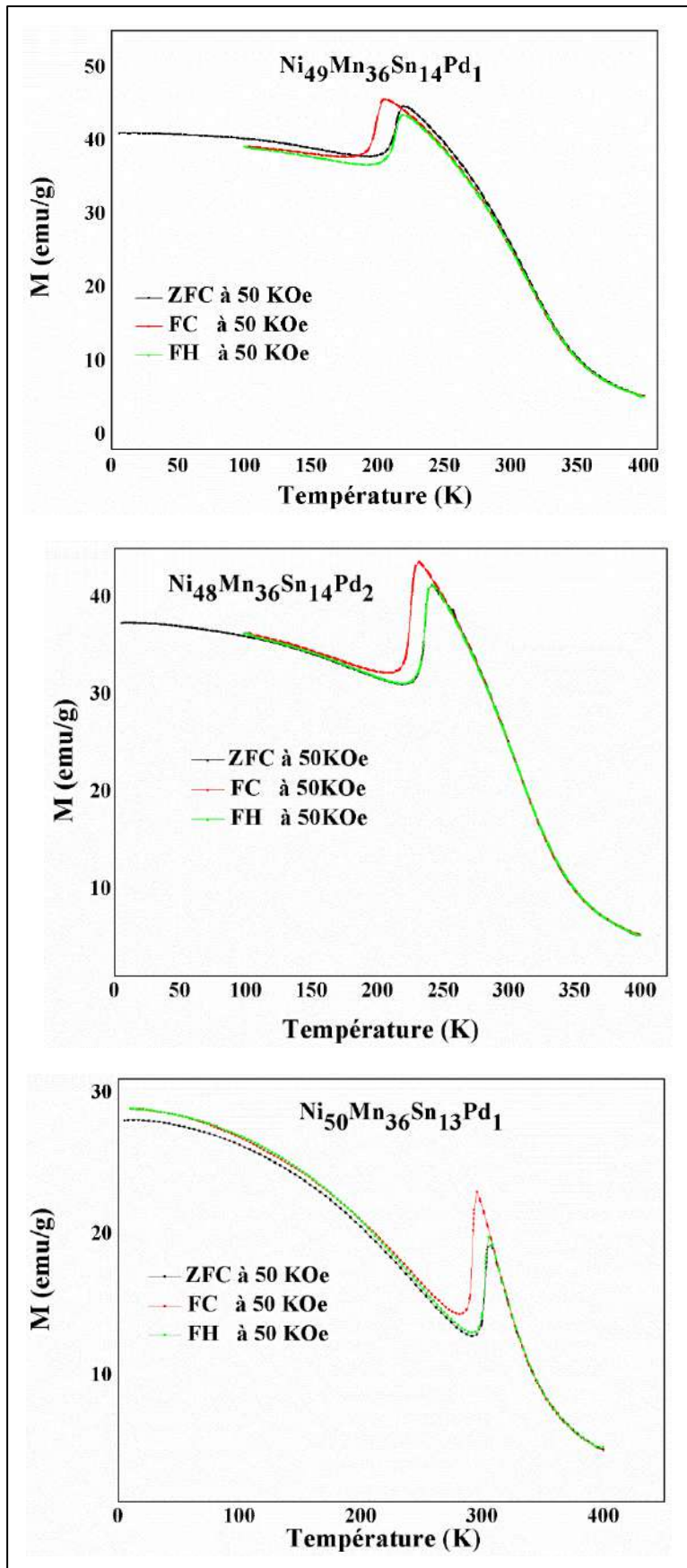


Figure IV.6: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés à 50 KOe.

Désormais, la séquence d'aimantation doit subir l'ordre $T_C^M < M_s < T_C^A$ [30]. Néanmoins, ici, la phase martensitique apparaît comme faiblement magnétique au-dessus du T_C^M et au-dessous de M_f . De même, on peut observer que seul $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ montre que M_s est dans la région de la température ambiante et $T_C^M < M_s < T_C^A$. Ainsi, cet alliage a été considéré comme le meilleur candidat pour les applications magnéto-caloriques [103].

VI.2 Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis mesurés à 50 K de tous les rubans Heusler sont représentés sur la figure IV.7. Ces courbes d'hystérésis montrent clairement l'aspect ferromagnétique doux pour tous les rubans. On peut observer le caractère magnétiquement doux des phases austénitiques à partir de petites boucles d'hystérésis (faible hystérésis magnétique, faible coercivité) et le caractère magnétiquement plus dur des phases martensitiques (dans le cas de $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$). Ceci est cohérent avec l'analyse DRX. La phase austénitique a une réponse ferromagnétique douce. Ceci est associé à sa faible anisotropie magnéto cristalline [103], due à la phase cubique qui est très ordonnée.

De même, le caractère magnétique de la phase martensitique s'accompagne généralement :

(a) d'une forte aimantation de saturation montre une magnétisation de saturation élevée (39,70 ; 35,04 et 24,33 emu/g pour $x= 1, 2$ et $y=1$ respectivement) pour des champs faibles ;

(b) d'une tendance rapide à saturer.

Plusieurs auteurs ont scruté le même comportement, comme L. González-Legarreta et Co. [100].

La figure IV.8 montre un élargissement des cycles d'hystérésis. Ainsi, la présence de phénomène d'échange Bias est détectée. Les cycles d'hystérésis montrent un effet d'échange biais positif avec des champs de magnitudes 25,24 Oe ; 39,87 Oe et 1,31 Oe pour $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Pd_1$, $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Pd_2$ et $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ respectivement.

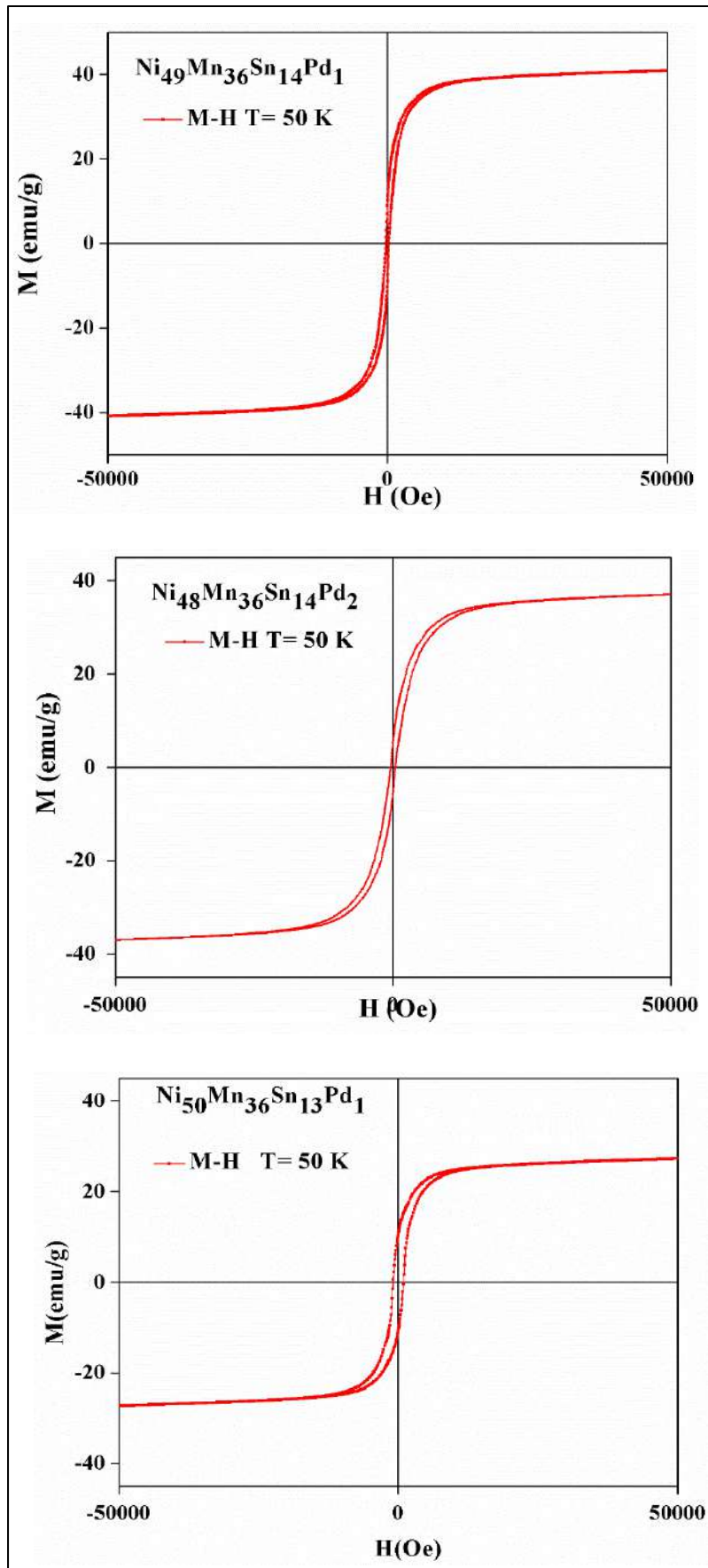


Figure IV.7 : Cycles d'hystérésis mesurés à 50K des alliages Heusler.

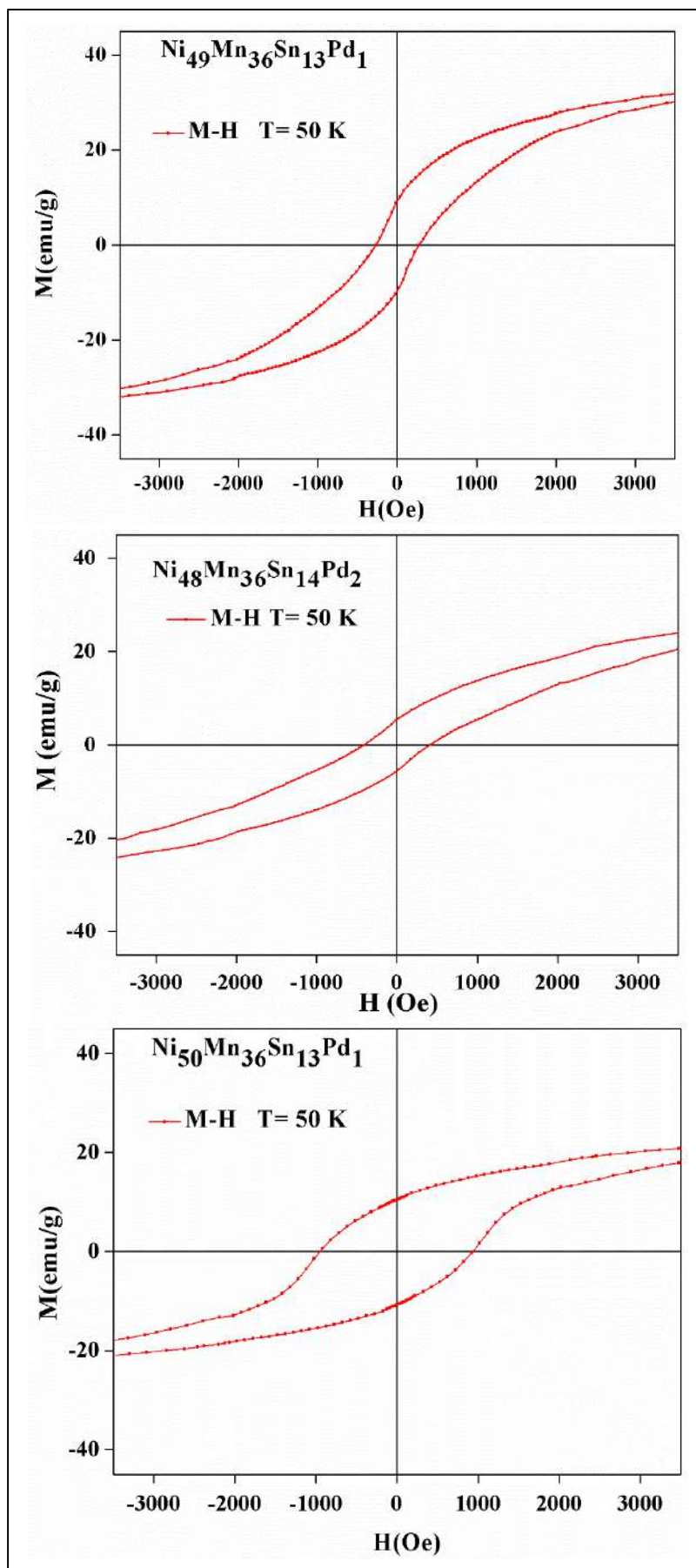


Figure IV.8 : Elargissement des cycles d'hystérésis mesurés à 50K.

VI.3 Changement d'entropie magnétique : Effet magnétocalorique

Il convient de souligner que les changements d'entropie magnétique dans les matériaux magnétocaloriques qui se produisent par une transformation magnéto structurelle du premier ordre peuvent être à l'origine résolus à partir de balayages thermomagnétiques dans des conditions iso champ ou isothermes.

Les mesures d'iso champ nous renseignent sur les températures critiques, l'hystérésis thermique et la largeur de la transition. Par ailleurs, les mesures isothermes conduisent au calcul du changement d'entropie magnétique isotherme (due à EMC) au moyen des relations de Maxwell.

Dans notre cas, les mesures iso champ et isotherme présentent un phénomène similaire et devraient donc être identiques [103].

Ordinairement, le processus de mesures isothermes consiste en :

Tout d'abord, les échantillons ont été refroidis à basse température (dans la région paramagnétique) afin de garantir le même état initial des échantillons, pour chaque mesure. Puis, une telle température est fixée, disons T_{initial} , et le champ magnétique est augmenté de 0 jusqu'à B_{max} (le champ désiré) par pas isolés. L'aimantation est mesurée en fixant la température et le champ magnétique, à chaque étape. Une fois B_{max} est atteint, le champ est ramené à zéro et la température est élevée (processus de chauffage) à travers un certain ΔT jusqu'à une température choisie $T_{\text{initial}} + \Delta T$. De même, la procédure de croissance du champ magnétique est répétée [124].

Les boucles d'hystérésis M-H complètes de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$ (alliage avec transformation structurelle et températures de Curie proches de la température ambiante) ont été enregistrées pendant les champs croissants et décroissants à plusieurs températures. Cet alliage a également été choisi car il est connu que la variation de l'entropie totale de la transformation martensitique augmente de façon exponentielle à mesure que diminue la valeur de la différence $T_C^A - T_0$ [125]. Dans un souci de clarté des données dans cet alliage, seuls ceux mesurés pendant des champs croissants sont représentés sur la figure IV. 9.

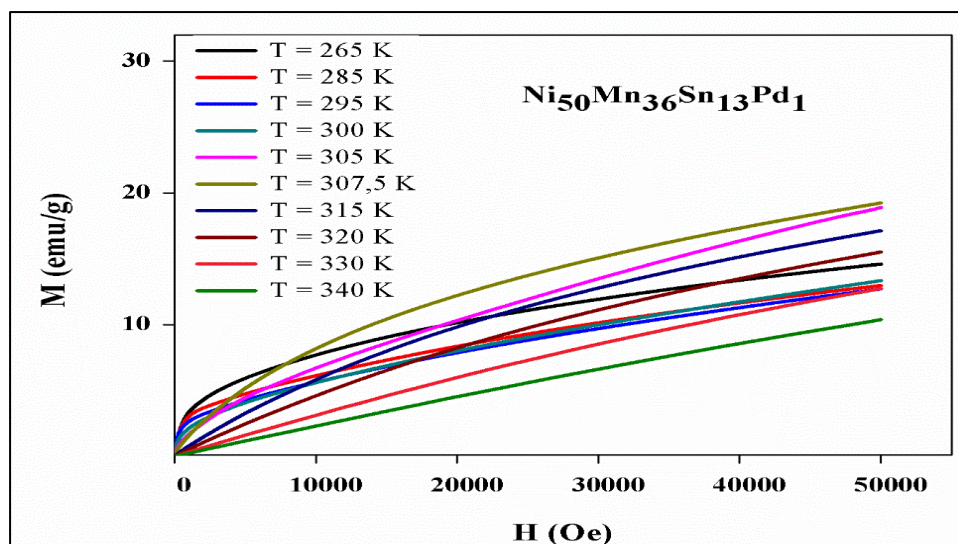


Figure IV.9 : Magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué (courbes isothermes) pour l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$.

Les courbes M-H démontrent une forme sigmoïde ; à mesure que la température évolue, l'aimantation suit un ordre aléatoire. Une nouvelle élévation de température entraîne une baisse de l'aimantation (trouvée dans les isothermes entre 305 et 340 K). Ce phénomène est dû au changement d'état magnétique du second ordre (ferromagnétique à paramagnétique) de l'austénite au voisinage du T_C^A . On peut remarquer que l'aimantation n'obtient pas de saturation même dans un champ magnétique de 50000 Oe. Comme indiqué précédemment, les rubans $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ ont une formation martensitique à l'état ferromagnétique. Cet effet est reconnu par les courbes M-H à l'intervalle de température où se produit la transformation martensitique (T_0). De plus, l'alliage dévoile une aimantation très affaiblie de ~ 9 emu / g à 340 K avec une courbe rectiligne. Ceci désigne la présence de nature non ferromagnétique et la prédominance de nature paramagnétique à cette région de température [30]. Le changement d'entropie magnétique (ΔS_M) est considéré comme un paramètre distinctif du EMC et est fréquemment calculé par intégration de l'équation de Maxwell [126]:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (IV.3)$$

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_T dH = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (IV.4)$$

Il faut noter que $S_M(T, H)$ est l'entropie magnétique (H et T sont fixes). Une fois que nous supprimons le champ magnétique, nous obtenons l'entropie magnétique $S_M(T, 0)$ à la température T . Les balayages de magnétisation sont exécutés avec des intervalles de T et H de faibles pas. Dans cette circonstance ; l'approche numérique de l'intégrale peut être utilisée comme suit :

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta H_i \quad (\text{IV.5})$$

Où M_i / M_{i+1} sont les aimantations aux températures T_i / T_{i+1} , respectivement. Comme on le voit dans l'équation (IV.5), normalement, dans les alliages à mémoire de forme ferromagnétique, un grand changement de magnétisation est généralement associé à un grand ΔS [127].

En dessus de M_s , comme le montre la figure IV.10, $\Delta S > 0$ et, ainsi, on aperçoit un EMC inverse. Les courbes prouvent l'apparition d'un pic autour de la température de transformation martensitique. En termes simples, l'effet inverse se produit lorsque la transformation a lieu entre une phase haute (à la fois de température et d'aimantation) vers une phase basse (à la fois de température et d'aimantation) [127]. Le maximum de variation de ΔS est d'environ $4,5 \text{ J} / (\text{Kg.K})$ pour un champ magnétique appliqué de 50 kOe . De même, ΔS passe à une valeur négative lorsque $T > T_C^A$. Habituellement, ΔS est insignifiant dans cet intervalle de température car la transition magnétique est du second ordre et M fluctue sur une large gamme de températures par rapport à la transformation structurelle. La coexistence des deux transformations réversibles (directe et inverse) semble être une faiblesse de ces systèmes, même si les valeurs ΔS positives ou négatives étaient négligeables le long d'un processus cyclique. Mais en vérité, il peut être considéré comme un profil bénéfique dans la conception de matériaux à base magnétocalorique. Si un cycle de réfrigération approprié est fourni, il y aura la possibilité d'exploiter à la fois les contributions positives et négatives pour obtenir la réfrigération à partir des phases croissantes et décroissantes du champ magnétique [128].

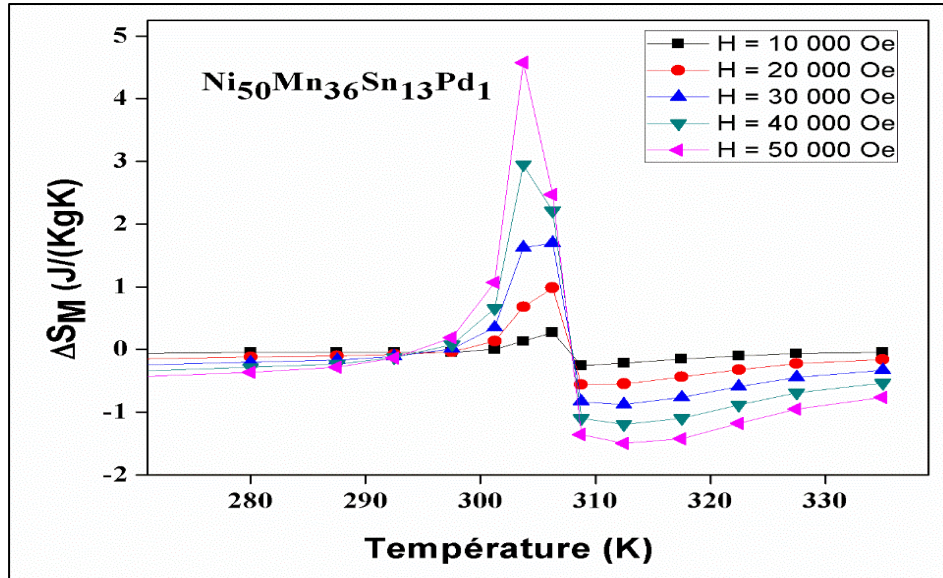


Figure IV.10: Évolution de l'entropie magnétique en fonction de la température (champ magnétique de 10 à 50 kOe).

Fréquemment, le système Ni-Mn-Sn est décrit comme un matériau ayant un changement d'entropie magnétique positif important ($\Delta S > 0$) en-dessous de M_s [129]. Ce résultat est lié à la transition martensitique structurale qui se produit dans cet alliage. Cela conduit à une aimantation diminuée. Même si une clarification microscopique de ces résultats nécessiterait des calculs *ab initio* dans des systèmes non stœchiométriques, les résultats pour les alliages stœchiométriques démontrent que les interactions magnétiques dans Ni_2MnSn sont très sensibles aux distances atomiques [130]. Par conséquent, une modification de la distance atomique à la transition martensitique, entraîne une modification des propriétés magnétiques de l'alliage.

VI.4 La capacité de réfrigération magnétique

Une valeur énorme ou insignifiante de $(\Delta S_M)^{\max}$ ne nous informe pas essentiellement sur l'utilité du matériau pour la réfrigération magnétique. Il existe quelques paramètres quantitatifs associés à la caractérisation de l'effet magnétocalorique et de sa puissance frigorifique, comme la capacité de réfrigération (RCP). La RCP est liée à la quantité d'énergie thermique qui est transportée entre les sources froides et chaudes dans un cycle de réfrigération idéal. Le paramètre RCP est calculé par intégration numérique de l'aire sous la courbe $\Delta S_M(T)$ en appliquant l'expression suivante [131]:

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (IV.6)$$

Autrement, la RCP est calculée suivant la relation suivante :

$$\text{RCP} = (\Delta S_M)_{\text{max}} \times \delta T_{\text{FWHM}} \quad (\text{IV.7})$$

Dans cette étude, la valeur calculée (d'intégration) de la capacité de réfrigération est de 28 J / kg. Les valeurs typiques trouvées dans la littérature pour les alliages à base de Ni-Mn-Sn ternaires et quaternaires varient entre 15 et 30 J / Kg [28]. Ainsi, la substitution de Pd dans les sites Z est une alternative pour développer ces alliages à effet magnétocalorique amélioré près de la température ambiante en modifiant la teneur en Pd.

Résumé du chapitre

Plusieurs alliages Ni-Mn-Sn-Pd filés à l'état fondu ont été produits et analysés (transformation martensitique, comportement magnétique et effet magnétocalorique). Il a été remarqué que les propriétés magnétiques et la transition martensitique sont sensibles à la teneur en Pd, même en petites quantités. Les mesures DRX prouvent que les alliages présentent un état austénitique $L2_1$ lorsque $x = 1$ et 2 (sites X de la structure de Heusler, substitution Ni), et une structure martensitique monoclinique modulée avec substitution Pd sur les sites Z. La température de départ martensitique augmente de 194 à 233 K, grâce à l'augmentation de la substitution de Ni par le Pd. De plus, le remplacement de Pd dans Sn modifie de manière significative la transformation martensitique à des températures élevées de 194 à 295 K. La valeur maximale du changement d'entropie magnétique isotherme (ΔS_M^{max}) est de 4,5 J / kg K pour un changement de champ de 50 kOe dans l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Pd}_1$. Cet alliage a des transformations structurelles et magnétiques proches de la température ambiante. De plus, une valeur de capacité de réfrigération est de 28 J / kg sous 50 kOe a été calculée. La possibilité de décaler les températures caractéristiques avec une teneur en Pd et la valeur de RCP augmente les chances de faire de cet alliage (par rapport à d'autres alliages à base de Ni-Mn) un matériau potentiel à introduire dans les dispositifs de réfrigération magnétique.

CHAPITRE V

***Etude des propriétés
structurales,
thermomagnétiques et
transformations
martensitiques des alliages à
mémoire de forme Ni-Mn-Sn-
Cu après cyclage thermique***

CHAPITRE V

Etude des propriétés structurales, thermomagnétiques et transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme Ni-Mn-Sn-Cu après cyclage thermique

I. Introduction

Les alliages à mémoire de forme magnétique du système Ni-Mn-Sn sont caractérisés de présenter, dans une région de compositions bien choisis, la structure austénitique hautement ordonnée. Les AMF démontrent aussi, une transformation de phase thermoélastique réversible entre phase de haute température (austénite) et phase basse température (martensite). Ce changement de phase réversible génère la propriété de mémoire de forme dans les AMF[132]. Il est bien connu que les températures de transformation des alliages à mémoire de forme peuvent être modifié lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques / mécaniques tels que les cyclages thermiques, vieillissement / recuit, travail à froid ou travail à chaud.

D'autre part, ces alliages ont une transformation magnétique (de ferromagnétique à paramagnétique) en plus de la transformation martensitique. L'effet de mémoire de forme est contrôlé en changeant la température ou le champ magnétique, comme cela se produit dans les alliages à mémoire de forme traditionnels, mais aussi par faire varier le champ magnétique jusqu'à des valeurs de champ modérées [133].

Pour les applications pratiques, la stabilité du comportement de la mémoire de forme pendant le cyclage thermique est cruciale. Parce que les AMF fonctionnent généralement sous des forces cycliques ou des cyclages de température. Il convient de noter qu'il est obligatoire d'éviter (ou diminuer le plus possible) des processus irréversibles (par exemple, génération de défauts, dissipation d'énergie) pendant les

transformations de phase cycliques car ces processus irréversibles entraînent fréquemment une dégradation du comportement de la mémoire de forme. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées pour comprendre les effets du cyclage thermique sur les propriétés de mémoire de forme à ce jour [3, 4]. En général, il a été rapporté que les températures de transformation de phase diminuent avec cyclage thermique [135]. L'un des principaux problèmes concernant ces alliages est la stabilité thermique de ceux-ci lors du cyclage car les températures élevées impliquées peuvent favoriser la diffusion puis le développement de nouvelles phases d'équilibre.

La stabilité des alliages à mémoire de forme dépend fortement de leurs comportements de cyclage thermique [136]. Ainsi, les mécanismes possibles à prendre en compte dans les alliages à mémoire de forme comprennent :

- a) la détérioration des propriétés fonctionnelles (par exemple, températures de transformation, hystérésis, etc.) due au cyclage thermique
- b) la dégradation du comportement à mémoire de forme (par exemple, déformation de transformation, etc.) due au cyclage thermique ou aux contraintes.

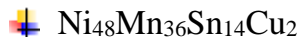
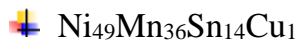
Les principales raisons de la détérioration des propriétés pourraient être expliquées par l'accumulation de défauts et de changements structuraux lors de transformations de phase répétées [137]. La stabilité de ces alliages avec la température et la composition est un facteur important qui contrôle le comportement des AMF.

Dans le présent chapitre, après avoir préparé une série d'alliages quaternaires $\text{Ni}_{50-x} \text{Cu}_{x,y} \text{Mn}_{36} \text{Sn}_{14-y}$ ($x = 0, 1$ et 2) avec la substitution du Cu dans les sites de Ni et Sn. Notre objectif est de découvrir l'impact de cyclage thermique sur les caractéristiques de transformation de phase, la structure et les propriétés magnétiques qui nous aident à estimer profondément la transformation réalisée. D'une façon générale, nous étudions la stabilité de la transformation martensitique avec le cyclage. Ainsi, un traitement thermique spécifique a été utilisé pour obtenir les phases favorables. Nous allons donc présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus par les techniques de caractérisation suivants : la diffraction de rayons X (DRX) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). De nombreuses propriétés, y compris l'effet de mémoire de forme

qui est associé à la déformation mécanique, et la dépendance à la température de la réponse magnétique, ont également été scrutées.

II. Elaboration des échantillons étudiés

Les rubans métalliques déjà élaborés par la méthode de solidification rapide (la méthode d'élaboration et la caractérisation des alliages est présentée dans le chapitre 3) correspondent aux alliages suivants :



Vont subir des traitements thermiques par des cycles de refroidissement pour 100 fois ; le cyclage thermique a été réalisé à basse température avec un réservoir d'azote liquide :

- (a) immersion quasi statique (manuelle)
- (b) 30 s dans l'azote liquide
- (c) ascension quasi statique
- (d) 30 s dans la température ambiante.

III. Etude structurale des rubans élaborés

La diffraction des rayons X est l'un des moyens le plus adapté pour mettre en évidence les phases dans divers alliages, car elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin.

Certainement, pour déterminer l'intervalle d'analyse thermique, il est important de définir la structure cristalline à la température ambiante. Si la structure cristalline de l'alliage est cubique, la transition martensite-austénite sera au-dessous de la température ambiante. Par contre, s'il s'agit d'une structure monoclinique, orthorhombique ou tétragonale, la transition austénite-martensite sera au-dessus de la température ambiante. Les diffractogrammes de DRX des trois alliages ont été réalisés après cyclage, à la température ambiante, et représentés dans la figure V.1. Ces diffractogrammes illustrent

la détection de phases austénitiques Heusler de structure $L2_1$ avec un groupe d'espace $Fm-3m$, et des paramètres de mailles égales à 5,98 Å, 5,98 Å et 5,99 Å pour les alliages avec $x = 0, 1$ et 2 , respectivement. Le tableau V.1 présente une comparaison entre les valeurs de paramètres de mailles des rubans avant et après cyclage, afin de bien apercevoir la stabilité des alliages. Les rubans Heusler montrent une légère augmentation du paramètre de réseau après cyclage. Il est important de mentionner qu'aucune seconde phase n'est détectée.

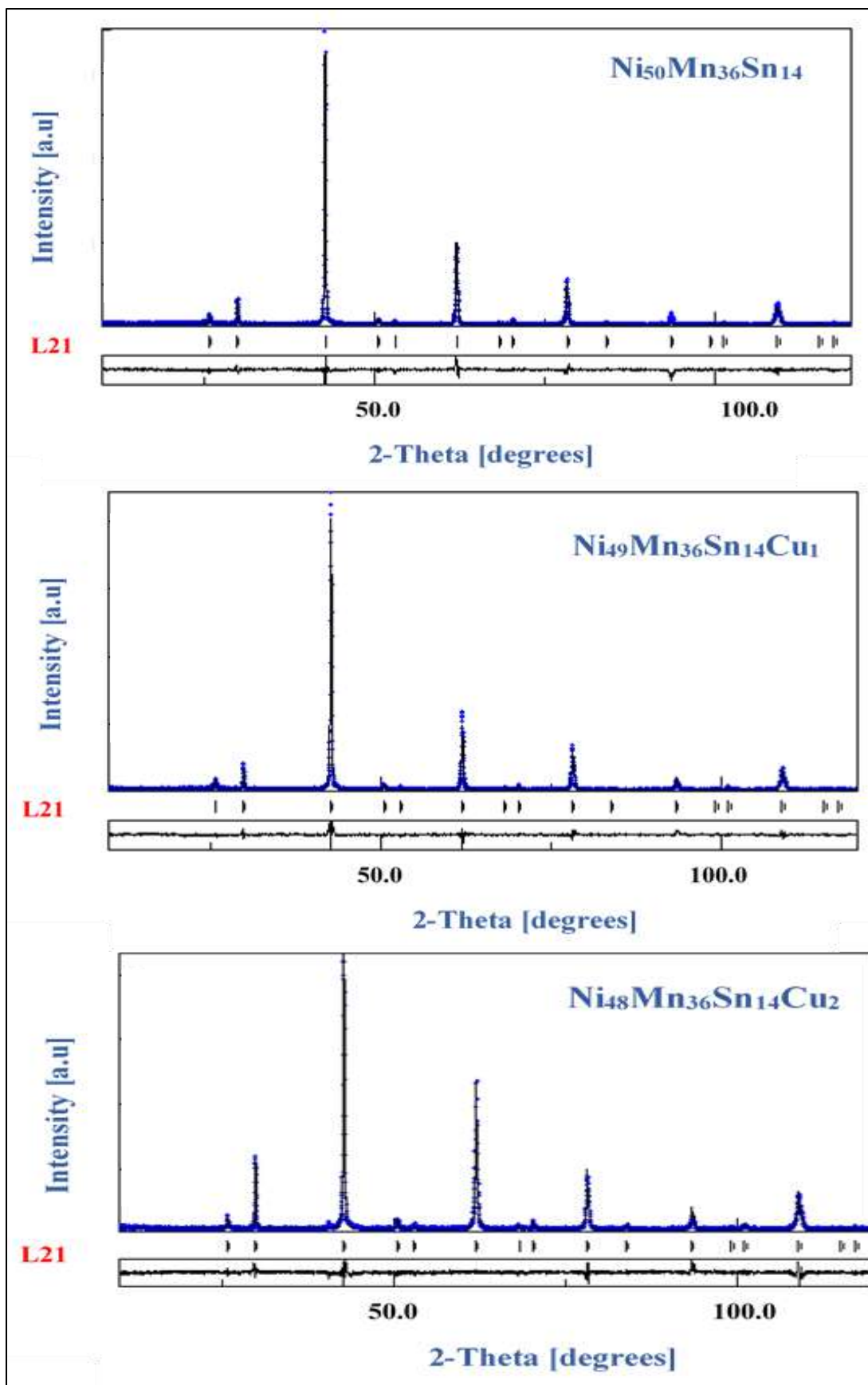


Figure V.1 Diffractogrammes des Rayons-X des alliages $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ mesurés après cyclage.

En appliquant la méthode de Rietveld, les trois diffractogrammes sont parfaitement affinés à l'aide du logiciel Maud (version 2,94) [116]. Un bon ajustement entre les modèles expérimentaux et calculés est abouti après affinement, sauf pour le maximum de certains pics. Les légers écarts d'intensités des pics sont probablement dû à l'effet de texture et à l'anisotropie favorisés par la solidification rapide au cours du processus d'élaboration des échantillons [39].

Les paramètres de qualité d'affinement (GOF) sont donnés dans le tableau V.2. Pour garantir la meilleure qualité d'affinement, le paramètre (GOF) doit être de l'ordre de 1 et ne dépasse pas 2.

Tableau V.1 : Comparaison des paramètres de réseau a avant et après cyclage.

| Alliages | Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ |
|---------------------------|--|--|--|
| Paramètre a avant cyclage | a= 5,98 Å | a= 5,83 Å | a= 5,78 Å |
| Paramètre a après cyclage | a= 5,98 Å | a= 5,98 Å | a= 5,99 Å |

Tableau V.2 : Paramètres cristallins et paramètres d'affinement Rietveld des alliages Heusler après cyclage.

| Alliages | Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ | Ni ₄₉ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₁ | Ni ₄₈ Mn ₃₆ Sn ₁₄ Cu ₂ |
|---------------------------|--|--|--|
| Paramètre a après cyclage | a= 5,98 Å Erreur :0,95 | a= 5,98 Å Erreur :0,59 | a= 5,99 Å Erreur :0,68 |
| Paramètre Rietveld GOF | 1,38 | 1,33 | 1,61 |

Il y a une augmentation du paramètre du réseau après cyclage pour les alliages avec Cu. Ceci est probablement due au réarrangement des défauts cristallographiques à favoriser par l'addition du Cu. La différence du rayon ionique du Cu^{2+} (0,128 nm), est plus grande que celui du Ni^{2+} (0,125 nm) n'est pas détecté, peut-être due au faible pourcentage de cuivre. En outre, on peut calculer les volumes des mailles. Pour la maille cubique austénitique, le volume est : $V = abc$.

Les volumes des mailles sont représentés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Volumes des mailles austénitiques après cyclage thermique.

| Rubans | Volume de la maille (\AA^3) |
|---|--|
| $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ | 213,84 |
| $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ | 213,84 |
| $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ | 214,92 |

Également, les degrés d'ordres B2 et $L2_1$ sont déterminés pour chaque alliage après cyclage et cités dans le tableau V.4. On aperçoit que le désordre atomique dans les alliages avec cyclage thermique est de 3 à 27% alors qu'il ne dépasse pas 18% pour les alliages sans cyclage thermique. Particulièrement, la formation et la réorganisation des défauts cristallographiques dans la microstructure après un traitement thermique sont parmi les raisons qui favorisent l'augmentation du désordre atomique dans les alliages.

Tableau V.4 : Degrés d'ordres $L2_1$ et B2 des alliages après cyclage thermique.

| Rubans | Degré d'ordre $L2_1$ | Degré d'ordre B2 |
|---|----------------------|------------------|
| $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ | 74 | 97 |
| $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ | 73 | 97 |
| $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ | 75 | 77 |

IV. Analyses thermiques

A partir des résultats obtenus par DRX, il est intéressant de procéder à une étude thermique des alliages Heusler. Tant que la phase détectée dans les trois alliages après cyclage est austénitique, la transition martensite-austénite sera au-dessous de la température ambiante. Pour l'étude thermique et la détermination de températures caractéristiques de la transformation réversible austénite-martensite pour les échantillons, nous avons effectué des mesures de DSC à l'aide de l'appareil Q 2000 TA instruments. Cette méthode permet de suivre l'évolution structurale des échantillons après cyclage. Ainsi, les échantillons sont soumis à des procédés cycliques de chauffage et de refroidissement. On remarque dans les figures V.2, V.3 et V.4 que les pics sont bien définis endo/exothermiques. Dans les courbes de flux thermique, il y a présence de deux pics dus aux transitions de premier ordre de la transition austénite-martensitique.

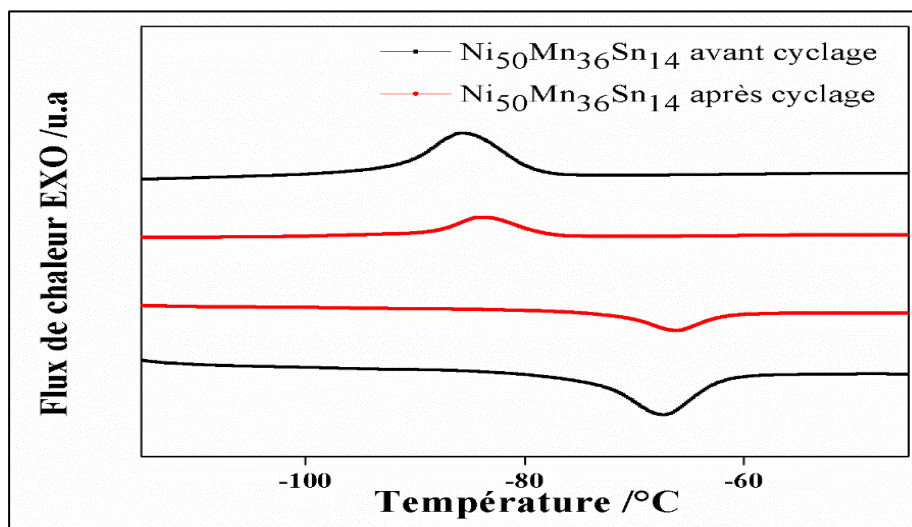


Figure V.2 : Courbes de DSC de l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ avant et après cyclage.

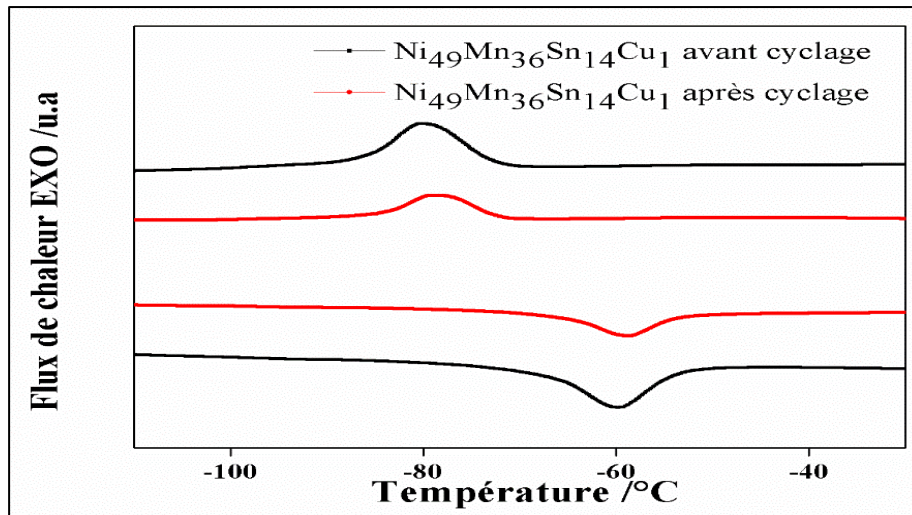


Figure V.3 : Courbes de DSC de l'alliage $Ni_{49}Mn_{36}Sn_{14}Cu_1$ avant et après cyclage.

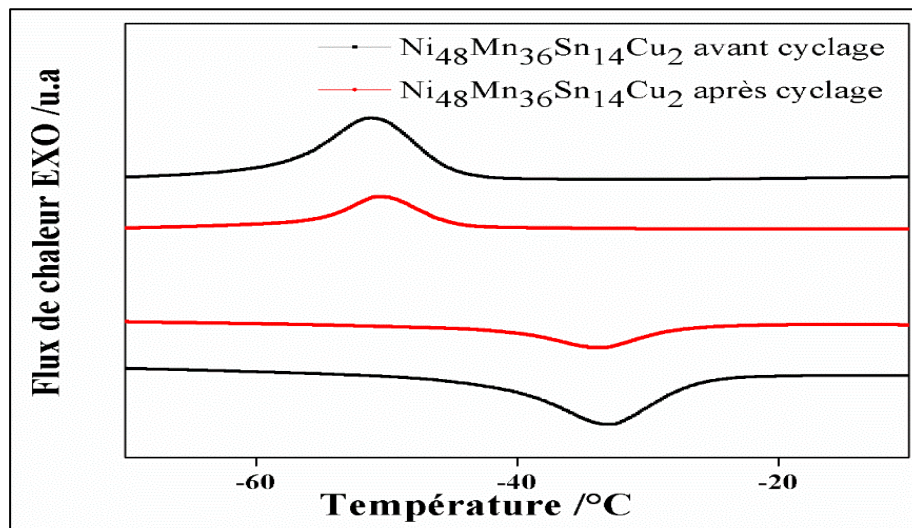


Figure V.4 : Courbes de DSC de l'alliage $Ni_{48}Mn_{36}Sn_{14}Cu_2$ avant et après cyclage.

Les échantillons ont été soumis aux cycles thermiques pour observer le changement des températures de transformation avec le cyclage. On constate un léger décalage des températures de transformations. Certains auteurs ont observé la diminution des valeurs de M_s et T_0 avec le cyclage dans les alliages Heusler à base de Ni-Ti [135] et à base de fer [138]. Au fur et à mesure que le nombre de cycles augmentait, des dislocations étaient générées et / ou réarrangées dans la microstructure. Ces dislocations agissent comme des obstacles pour se déplacer lors du changement de phase et entraver ainsi la nucléation de la martensite [139]. Ainsi, un refroidissement supplémentaire ΔT est

nécessaire pour démarrer la transformation de phase en dessous de la température d'équilibre T_0 Suivant l'équation de :

$$M_s = T_0 - \Delta T \quad (\text{V.1})$$

Le comportement de dissipation d'énergie pourrait être analysé thermodynamiquement. L'équation T_0 (déjà définie dans chapitre 3) est une relation pour obtenir T_0 avec des résultats expérimentaux tirés des courbes DSC.

Dans certaines études menées sur les alliages à mémoire de forme, il a été déclaré que T_0 doit être proche de A_f [140]. Le changement d'entropie ΔS pendant la transformation de phase a été calculé. Puisque $\Delta G = 0$ dans un état d'équilibre thermodynamique, $T = T_0$ en équilibre. Ainsi, les paramètres de transformation de phase pourraient être définis avec $\Delta H_{\text{chauffage}} = \Delta S_{\text{chauffage}} \cdot T_0$. Le changement d'entropie (ΔS) lié à la transformation structurelle peut être calculé, en se basant sur les données calorimétriques.

L'énergie dissipée pendant la transformation de phase pourrait être calculée par :

$$\Delta G_{\text{diss}} = \frac{1}{2} (A_f - M_s) \Delta S \quad (\text{V.2})$$

où M_s et A_f sont les températures de transformation et ΔS est le changement d'entropie pendant la transformation de phase [141].

Ainsi, tous les paramètres thermodynamiques et températures caractéristiques (ΔH , ΔS , ΔG_{diss} , A_s , A_f , M_s et M_f) sont rassemblés dans le tableau V.5.

Le tableau V.5 montre aussi l'effet du cyclage thermique sur les paramètres thermodynamiques et températures caractéristiques des alliages.

On remarque que les températures de début de martensite et austénite M_s et A_s diminuent légèrement après cyclage thermique. Il a été discerné que les changements d'énergie de dissipation étaient également sensibles aux cycles de transformation de phase. Ainsi, l'énergie dissipée pendant la transformation de phase accroît après cyclage.

Tableau V.5 : Les températures de formation d'austénite et de martensite et les paramètres thermodynamiques ; (c) chauffage, (r) refroidissement.

| Alliage | Ms/K | Mf/K | As/K | Af/K | T ₀ /K | $\Delta H/ J. g^{-1}$ | $\Delta S/ J. g^{-1}. K^{-1}$ | $\Delta G_{diss}/ J. g^{-1}$ |
|--|--------|--------|--------|--------|-------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Avant cyclage | 194,09 | 183 | 198 | 212,2 | 203,17 | (c) 1,573 (r) 1,516 | (c) 0,0078 (r) 0,00758 | (c) 0,070 (r) 0,068 |
| Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Après cyclage | 195,40 | 183,18 | 198,22 | 211,39 | 203,39 | (c)1,484 (r) 1,413 | (c) 0,0072 (r) 0,00694 | (c) 0,057 (r) 0,055 |
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Cu₁ Avant cyclage | 200,41 | 186,3 | 205,25 | 226,65 | 211,53 | (c) 1,680 (r) 1,543 | (c) 0,00794 (r) 0,00729 | (c) 0,104 (r) 0,095 |
| Ni₄₉Mn₃₆Sn₁₄Cu₁ Après cyclage | 201,05 | 185,51 | 203,42 | 219,85 | 210,45 | (c) 1,701 (r) 1,502 | (c) 0,00808 (r) 0,00713 | (c) 0,075 (r) 0,067 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Cu₂ Avant cyclage | 228,31 | 213 | 230,54 | 245,7 | 237,005 | (c) 2,597 (r) 2,489 | (c) 0,00951 (r) 0,0105 | (c) 0,082 (r) 0,091 |
| Ni₄₈Mn₃₆Sn₁₄Cu₂ Après cyclage | 229,75 | 215,15 | 228,32 | 246,68 | 238,21 | (c) 2,324 (r) 2,169 | (c) 0,0097 (r) 0,0091 | (c) 0,082 (r) 0,077 |

L'hystérésis dans les AMF (M_s-M_f ou A_f-A_s) est étroitement liée à la dissipation d'énergie lors de la transformation de phase. Une hystérésis plus élevée signifie une énergie de dissipation plus élevée. Cette dissipation d'énergie peut être due à de nombreux facteurs, notamment l'énergie nécessaire pour créer des défauts et des frottements entre les obstacles (dislocations...) [142]. D'où une énergie de dissipation plus élevée est aperçue après cyclage (tableau V.5). D'autrefois, l'addition de Cu (rayon ionique supérieur à celui du Ni) favorise une augmentation de la distance entre les atomes de Mn et une diminution de l'hybridation entre les états Ni-3d et Mn-4d. Les deux effets sont associés à une diminution de l'intervalle de températures de la transformation structurelle [143].

V. Propriétés magnétiques

V.1 Cycles FC-FH-FC

Des rubans $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_{x,y}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-y}$ ($x = 0, 1$ et 2) après cyclage thermique de 100 fois, ont été mesurés en champ magnétique nul (ZFC), champ refroidi (FC) et champ chauffé (FH). (La procédure est décrite dans le chapitre 3). Afin d'interpréter l'état magnétique des alliages et la dépendance à la température de magnétisation, $M(T)$ et de comparer ces propriétés thermiques avant et après cyclage. La dépendance de la température de l'aimantation pour tous les échantillons avec cyclage thermique enregistrés à 50 Oe et 50 KOe est révélée sur les figures V.5 et V.6, respectivement.

Il paraît que la différence des températures de transformations de phases n'est pas importante. Ceci est en accord avec les résultats tirés des courbes DSC où les températures de début de martensite et austénite augmente légèrement après cyclage. Pareillement, les températures de transformation de second ordre de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique (températures de curie) sont identiques et semblent être positionner plus ou moins dans la même région de températures. Les températures de curie sont $T_c = 311, 309$ et 300K pour $x = 0, 1$ et 2 respectivement. De même, on peut saisir que l'aimantation des alliages présente une croissance mineure. Les températures de transformation martensitique mesurées à partir des courbes $M(T)$ sont plus élevés, par rapport aux résultats extraits des mesures DSC et aussi par rapport aux températures de début de martensite des alliages avant cyclage. Ainsi, $M_s = 208, 210, 230\text{K}$ pour $x = 0, 1$ et 2 respectivement.

L'application d'un champ magnétique externe plus important (Fig.V.6) stabilise la martensite. Car, généralement il nous faut plus d'énergie pour passer de l'austénite à la martensite. D'où, l'état ferromagnétique de la phase martensitique [100]. Nous exécutons alors le même processus d'aimantation en appliquant un champ magnétique plus important ; 50 kOe.

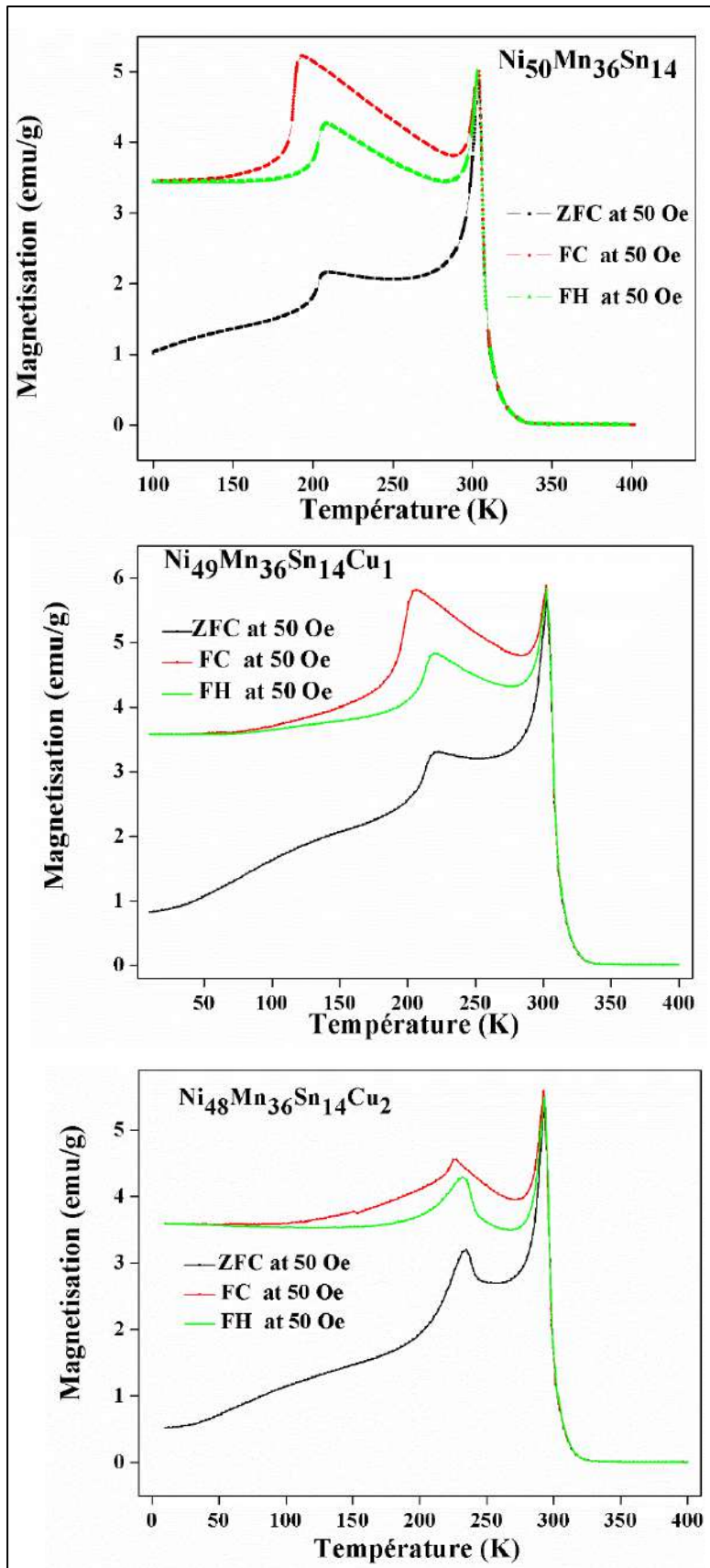


Figure V.5: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés après cyclage thermique à 50 Oe.

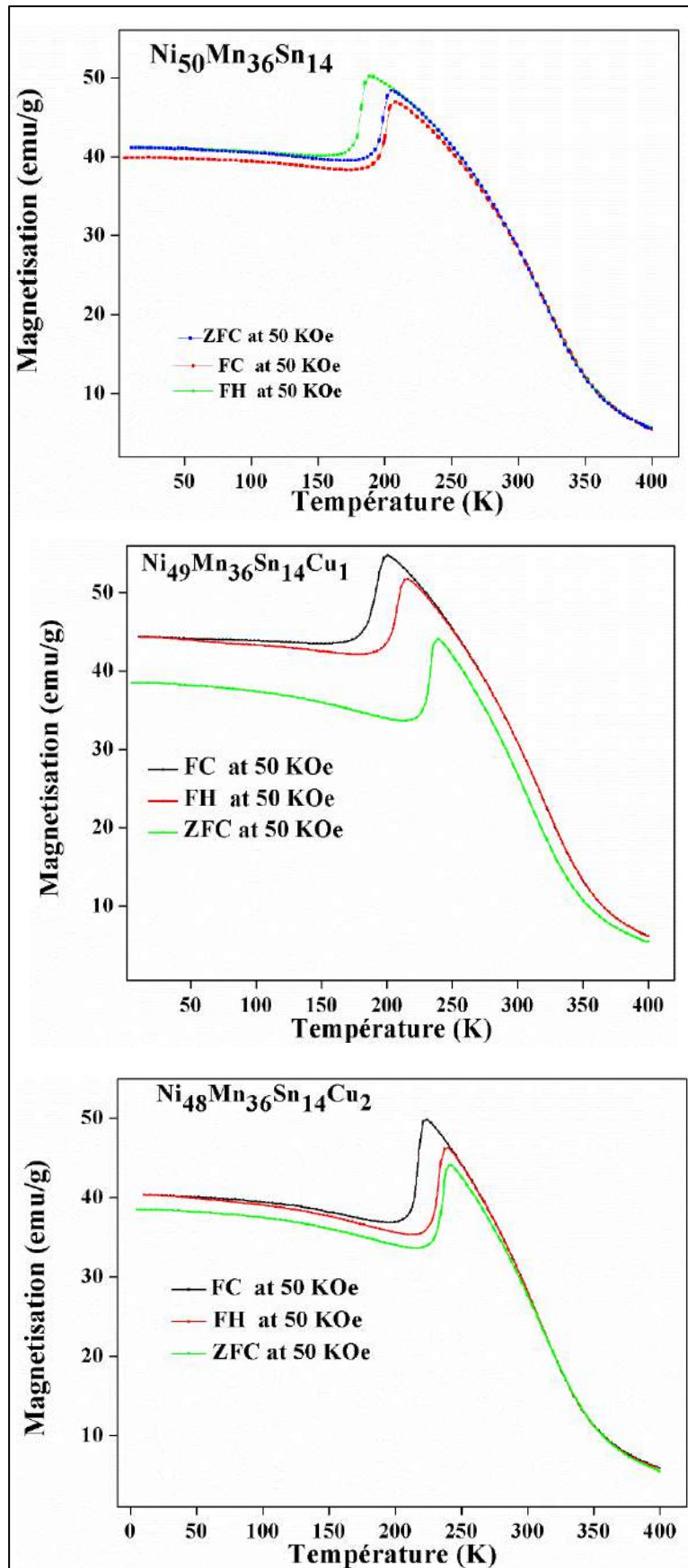


Figure V.6: Dépendance de la température d'aimantation des échantillons mesurés après cyclage thermique à 50 KOe.

V.2 Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis mesurées à 50 K des alliages Heusler après cyclage thermique sont symbolisées sur la figure V.7. A partir de faibles cycles d'hystérésis (faible hystérésis magnétique et faible coercivité), il en résulte le caractère magnétiquement doux des phases austénitiques. Ceci est harmonieux avec les résultats trouvés des analyses DRX.

Par ailleurs, les cycles (les propriétés magnétiques) évoluent avec la température selon les matériaux. En effet, l'augmentation ou la diminution de la température n'affecte pas l'ordre magnétique mais entraîne une modification de l'aire du cycle et donc des pertes dans le matériau. Les mesures ont été effectuées dans la température de 50K jusqu'à une température proche de la température de Curie (300K). La Figure V.7 montre l'effet de la température sur ces alliages. On retrouve le phénomène de « grossissement » du cycle par rapport aux cycles enregistrés dans la région de température de curie. La surface engendrée par la courbe M–H (aire du cycle d'hystérésis) proportionnelle aux pertes magnétiques dissipées par cycle d'aimantation, augmente significativement. On peut remarquer pareillement, que le champ coercitif devient faible lorsqu'on est proche de la température de curie, et les zones de saturation sont diminués.

Ainsi, ces mesures confirment bien que les propriétés magnétiques de ces alliages sont fortement variables avec la température.

La figure V.7 montre une magnétisation de saturation élevée (36,75 ; 40,19 et 36,61 emu/g pour $x=0, 1$ et 2 respectivement) à des champs faibles (50K) et une approche rapide de la saturation (Ces résultats sont très proches de ceux des alliages sans exercer un cyclage thermique). La figure V.8 illustre un élargissement des cycles d'hystérésis. Cependant, on remarque la présence de phénomène d'échange Bias. Les cycles d'hystérésis à 50 K montrent un effet d'échange biais négatif avec des champs de magnitudes de 23,76 Oe pour $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$. Ainsi que de très petites valeurs d'échange biais positives de 1,27 et 1,18 Oe pour $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_1$ et $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}\text{Cu}_2$ respectivement.

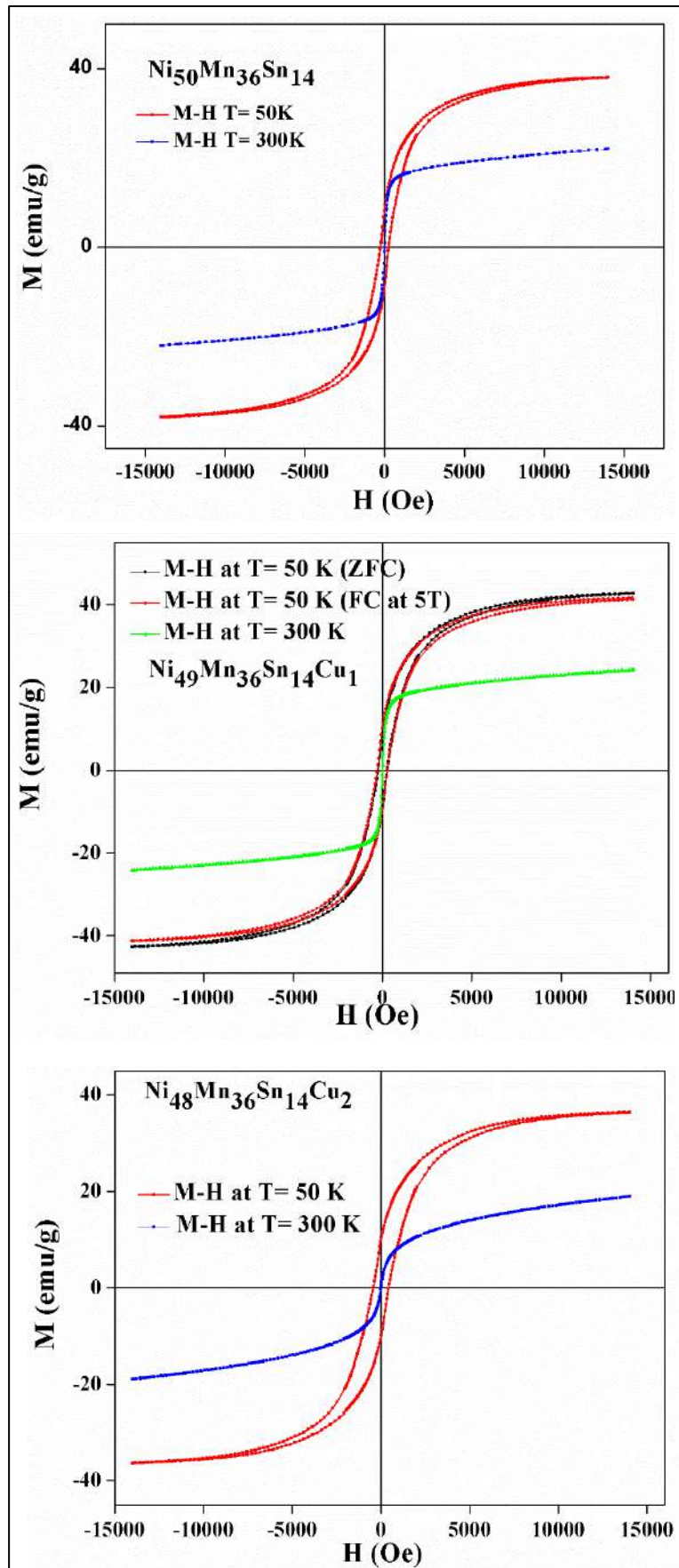


Figure V.7 : Cycles d'hystérésis mesurés à 50 et 300K des alliages Heusler après cyclage.

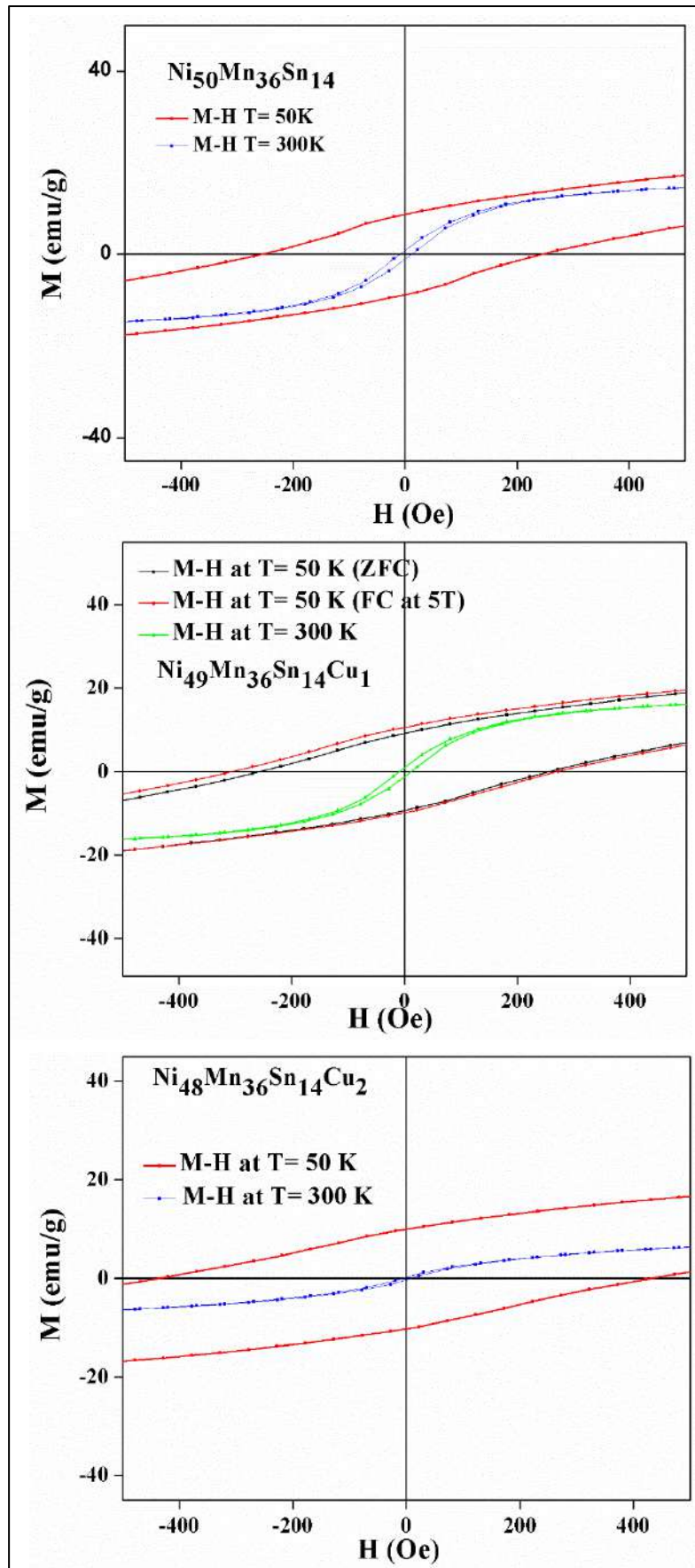


Figure V.8 : Elargissement des Cycles d'hystérésis mesurées à 50 et 300K des alliages Heusler après cyclage.

Résumé du chapitre

Des rubans $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_{x,y}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ ($x = 0, 1$ et 2) préparés par trempe rapide ont été soumis à des procédés cycliques de chauffage et de refroidissement jusqu'à 100 fois. Les températures de transformations martensitiques, les propriétés magnétiques et les caractéristiques de mémoire de forme ont été ensuite analysés et les comparer aux résultats trouvés avant cyclage thermique. Les mesures DRX justifient la détection de phases austénitiques Heusler de structure $L2_1$ avec un groupe d'espace $Fm-3m$, tout en mentionnant qu'aucune seconde phase est détectée. Les rubans Heusler après cyclage montre une légère augmentation du paramètre de réseau. Pour l'étude thermique et la détermination de températures caractéristiques de la transformation austénite-martensite, nous avons effectué des mesures de DSC. Ainsi, on constate un léger décalage des températures de transformations ; les températures de début de martensite et austénite M_s et A_s diminuent légèrement après cyclage thermique. Il a été aperçu que les changements d'énergie de dissipation étaient également sensibles aux cycles de transformation de phase. Ainsi, l'énergie dissipée pendant la transformation de phase accroît après cyclage. Pareillement, les températures responsables des transformations ferromagnétique-paramagnétique (T_C) semblent être positionner plus ou moins dans la même région de températures que ceux avant cyclage thermique. A partir des mesures magnétiques, on peut saisir que l'aimantation des alliages présente une croissance mineure. De même, le caractère magnétiquement doux des phases austénitiques est observé. Alors que les cycles d'hystérésis mesurés à 50 et 300K nous garantissent la forte variabilité des propriétés magnétiques de ces alliages avec la température. De manière générale, on peut certifier que nos échantillons sont de bons alliages ferromagnétiques à mémoire de forme et même en leurs exerçant des traitements thermiques de 100 fois leurs propriétés sont stables et ne présentent que des changements mineurs.

*Conclusion
générale*

Et

Perspectives

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de synthèse et caractérisation des alliages à mémoire de forme ternaires et quaternaires avec effet magnéto-calorique sous forme de rubans à base de Ni et Mn. En effet, les échantillons du système contiennent trois séries. Ils ont été élaborés essentiellement moyennant deux techniques : la fusion à l'arc (arc-melting) et la trempe sur roue tournante (melt-spinning) pour la production des rubans. Nous avons, tout d'abord, élaborés des alliages appelés alliages mères (master alloys) par la technique de fusion à l'arc sous forme de boules massifs. Par la suite, nous avons recours à la technique de melt-spinning pour transformer ces massifs en rubans minces de 10 à 20 micromètres d'épaisseur et entre 1 et 10 cm de longueur. Les rubans obtenus sont ceux des compositions suivantes : $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-y}\text{Cu}_{(x,y)}$ $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-y}\text{Pd}_{(x,y)}$ avec $x=0,1,2$ et $y=1$ pour les deux séries d'alliages. La diffraction des rayons X montre que tous ces alliages présentent des structures cristallines.

Dans le premier volet de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, les propriétés thermodynamiques, magnétiques, magnéto-élastiques, les transformations martensitiques ainsi que les caractéristiques de mémoire de forme des AMF de la première série de Ni-Mn-Sn-Cu. Par analyse des diffractogrammes de DRX, nous démontrons que la structure subit l'existence de l'état austénitique $L2_1$ lorsque $x = 0, 1$ et 2 , et de structure martensitique modulée avec substitution du Cu sur les sites de Sn. À partir de mesures calorimétriques et magnétiques, nous pouvons garantir l'état ferromagnétique à mémoire de forme de cette série de rubans produits. Il a été constaté, également que le comportement de transition martensitique et les propriétés magnétiques sont sensibles à la teneur en Cu, même en petites quantités. En effet, la température de départ martensitique augmente, au moyen de l'augmentation de la substitution de Cu pour le Ni. Pareillement, l'addition de cuivre favorise l'évolution des températures de transformation martensitique à des températures supérieures de 194,09 à 325 K. Alors que, les températures de Curie T_C de l'état austénitique diminuent un peu.

Dans le second volet de ce travail, nous avons caractérisé une deuxième série d'alliages Ni-Mn-Sn-Pd en étudiant son comportement de transformation martensitique, thermique, magnétique et ses propriétés magnéto-caloriques). Il a été remarqué que les

propriétés magnétiques et la transition martensitique sont sensibles à la teneur en Pd, même en petites quantités. D'après les résultats de DRX, la structure présente un état austénitique $L2_1$ lorsque $x = 1$ et 2 (sites X de la structure Heusler, substitution Ni), et une structure martensitique monoclinique modulée avec substitution du Pd sur les sites Z. Nous avons observé que, la température de départ martensitique augmente. Ainsi, l'addition de Palladium favorise l'augmentation des températures de transformation martensitique de 194,09 à 295,85 K. Puisque l'alliage $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Pd_1$ a des transformations structurelles et magnétiques proches de la température ambiante, il présente une valeur maximale de changement d'entropie magnétique isotherme (ΔSM_{max}) de 4,5 J / kg K et une valeur de capacité de réfrigération de 28 J / kg pour un changement de champ de 50 kOe. La possibilité de décaler les températures caractéristiques avec une teneur en Pd et la valeur de RCP augmente les chances de faire de cet alliage (par rapport à d'autres alliages à base de Ni-Mn) un matériau potentiel à introduire dans les dispositifs de réfrigération magnétique. Le dernier volet de ce travail s'est focalisé sur l'élaboration d'une série d'alliages $Ni_{50-x}Cu_{x,y}Mn_{36}Sn_{14}$ ($x = 0, 1$ et 2), à laquelle on a exercé des procédés cycliques de chauffage et de refroidissement allant jusqu'à 100 fois. Les températures de transformations martensitiques, les propriétés magnétiques et les caractéristiques de mémoire de forme ont été ensuite analysés et les comparer aux résultats trouvés avant cyclage thermique. D'après les mesures de DRX justifient, on a détecté la présence de phases austénitiques Heusler de structure $L2_1$ avec un groupe d'espace Fm-3m. Subséquemment, ces rubans dévoilent une légère augmentation du paramètre de réseau et du volume de maille. De plus, nous avons réalisé des mesures de calorimétrie afin de déterminer les différentes températures caractéristiques de la transformation austénite-martensite. Ainsi, on a constaté une légère diminution des températures de début de martensite et austénite M_s et A_s . Pareillement, les températures de transformations ferromagnétique-paramagnétique (T_C) sont aux alentours de 300K, dans la même région de températures de ceux des alliages sans cyclage thermique. A partir des mesures magnétiques, l'aimantation des alliages augmente. Alors que, le caractère magnétiquement doux des phases austénitiques est maintenu même après cyclage. Les cycles d'hystérésis mesurés à 50 et

300K nous a garanti une forte variabilité des propriétés magnétiques de ces alliages avec la température.

Décidément, la plupart de ces mesures effectuées nous a permis de certifier la forte stabilité de nos alliages même en leurs exerçant des traitements thermiques de 100 fois. Ainsi nos échantillons sont de bons alliages ferromagnétiques à mémoire de forme.

Nous espérons que ce travail préliminaire pourrait servir de référence à des études ultérieures afin de promouvoir davantage les applications de réfrigération magnétiques de ces alliages à mémoire de forme.

Perspectives

Les travaux de recherches menés dans ce manuscrit de thèse méritent d'être poursuivis par des approfondissements complémentaires, ainsi que des actions proposées pour l'élargir à l'avenir :

- Modifier le pourcentage de dopage du quatrième élément afin de vérifier si les tendances analysées dans ce travail peuvent être modifiées en fonction de la composition.
- Modifier l'élément X et étudier l'effet de sa substitution dans les alliages du système Ni-Mn-Sn-X.
- Etude approfondie de l'influence des conditions de production des alliages par melt-spinning (en modifiant la vitesse de la roue, la surpression d'injection, l'atmosphère et la pression de la chambre) sur la microstructure et la réponse magnéto-calorique des alliages.
- Dessiner, modéliser et construire un dispositif expérimental au niveau du laboratoire pour essayer ces matériaux.

Bibliographie

- [1] P.S. Lobo, J. Almeida, L. Guerreiro, Shape Memory Alloys Behaviour: A Review, in: *Procedia Eng.* 114 (2015) 776–783.
doi:10.1016/j.proeng.2015.08.025.
- [2] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- [3] A. Wederni, M. Ipatov, E. Pineda, J.-J. Suñol, L. Escoda, J.M. González, S. Alleg, M. Khitouni, R. Žuberek, O. Chumak, A. Nabiałek, A. Lynnyk, Magnetic properties, martensitic and magnetostructural transformations of ferromagnetic Ni–Mn–Sn–Cu shape memory alloys, *Appl. Phys. A.* 126 (2020) 320.
doi:10.1007/s00339-020-03489-3.
- [4] X. Zhang, H. Zhang, M. Qian, L. Geng, Enhanced magnetocaloric effect in Ni–Mn–Sn–Co alloys with two successive magnetostructural transformations, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8235. doi:10.1038/s41598-018-26564-5.
- [5] Y. Liang, Y. Kuga, M. Taya, Design of membrane actuator based on ferromagnetic shape memory alloy composite for synthetic jet applications, *Sensors Actuators A.* 125 (2006) 512–518. doi:10.1016/j.sna.2005.09.002.
- [6] A. Ölander, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3819–3833. doi:10.1021/ja01349a004.
- [7] A.B. Greninger, V.G. Mooradian, Strain Transformation in Metastable Beta Copper-zinc and Beta Copper-tin Alloys, *trans.AIME.*128(1937) 337.
- [8] G. V Kurdyumov, L.G. Khandros, on the “thermoelastic” equilibrium on martensitic transformations, *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 66.2 (1949) 211-214.
- [9] L.C. Chang, T.A. Read, Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals — the Gold-Cadmium Beta Phase, *JOM.* 3 (1951) 47–52.
doi:10.1007/bf03398954.

- [10] W.J. Buehler, J. V. Gilfrich, R.C. Wiley, Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1475–1477. doi:10.1063/1.1729603.
- [11] G.B. Kauffman, I. Mayo, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, *Chem. Educ.* 2 (1997) 1–21. doi:10.1007/s00897970111a.
- [12] W.J. Buehler, F.E. Wang, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Eng.* 1 (1968). doi:10.1016/0029-8018(68)90019-x.
- [13] C.M. Wayman, J.D. Harrison, The origins of the shape memory effect, *JOM.* 41 (1989) 26–28. doi:10.1007/BF03220327.
- [14] P.K. Kumar, D.C. Lagoudas, Introduction to Shape Memory Alloys, in: *Shape Mem. Alloy*. Springer US. Boston. MA. (2008) 1–51. doi:10.1007/978-0-387-47685-8_1.
- [15] A.A. Knowlton, O.C. Clifford, The Heusler alloys, *Trans. Faraday Soc.* 8 (1912) 195–206. doi:10.1039/tf9120800195.
- [16] A.A. Likhachev, A. Sozinov, K. Ullakko, Optimizing work output in Ni-Mn-Ga and other ferromagnetic shape memory alloys, *Smart Struct. Mater.* 4699 (2002). 553–563. doi:10.1117/12.475013.
- [17] M. Morcrette, D. Larcher, J.M. Tarascon, K. Edström, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with lithium, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5339–5345. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.083.
- [18] L. Bainsla, K.G. Suresh, Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications, *Appl. Phys. Rev.* 3 (2016) 031101. doi:10.1063/1.4959093.
- [19] A. Hamza, thèse de doctorat; contribution à l'étude des propriétés physicochimiques des alliages d'Heusler, (2015).

URI: <http://hdl.handle.net/123456789/957>.

- [20] J.J. Suñol, L. Escoda, B. Hernando, W.O. Rosa, T. Sánchez, J.D. Santos, V.M. Prida, V.G. Shavrov, Structure of rapidly quenched Ga-free Heusler alloys, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208 (2011) 2281–2283.
doi:10.1002/pssa.201000743.
- [21] Z. Bin Li, B. Yang, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, Influence of Cu doping on martensitic and magnetic transitions in Ni-Mn-Sn alloys, *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 879 (2017) 1123–1128.
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1123.
- [22] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, New quaternary half metallic material CoFeMnSi, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
doi:10.1063/1.3062812.
- [23] C. Chen, L. Yu, J. Zhu, C. Tan, The Mechanical Properties of Ni-Mn-Sn Alloy Thin Films with Fe Doping, *Integr. Ferroelectr.* 207 (2020) 156–165.
doi:10.1080/10584587.2020.1728675.
- [24] M.N. Inallu, P. Kameli, A.G. Varzaneh, I.A. Sarsari, D. Salazar, I. Orue, V.A. Chernenko, Magnetocaloric effect in W-doped Ni-Mn-Sn alloy probed by direct and indirect measurements, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 52 (2019).
doi:10.1088/1361-6463/ab0f79.
- [25] L. Wang, H. Xuan, S. Liu, T. Cao, Z. Xie, X. Liang, F. Chen, K. Zhang, L. Feng, P. Han, Y. Wu, Enhanced elastocaloric effect and mechanical properties of Gd-doped Ni–Mn–Sn-Gd ferromagnetic shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 846 (2020) 156313. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156313.
- [26] S.Y. Dong, J.Y. Chen, Z.D. Han, Y. Fang, L. Zhang, C.L. Zhang, B. Qian, X.F. Jiang, Intermartensitic Transformation and Enhanced Exchange Bias in Pd (Pt)-doped Ni-Mn-Sn alloys, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep25911.
- [27] R. Saha, A.K. Nigam, Room temperature inverse magnetocaloric effect in Pd substituted Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Heusler alloys, *Phys. B Condens. Matter.* 448

- (2014) 263–266. doi:10.1016/J.PHYSB.2014.04.011.
- [28] R. Modak, M.M. Raja, A. Srinivasan, Enhanced magneto-caloric effect upon fourth element (Cu, Fe, Co) substitution in Ni–Mn–Sn thin films, *Appl. Phys. A*. 125 (2019) 57. doi:10.1007/s00339-018-2340-8.
- [29] F.G. Bonifacich, O.A. Lambri, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, D. Gargicevich, G.I. Zelada, R.R. Mocellini, V. Sánchez-Alarcos, A. Marenzana, F. Plazaola, Study of the martensitic transition in Ni-Mn-Sn-Ti ferromagnetic shape memory alloys, *Rev. Mater.* 23 (2018). doi:10.1590/S1517-707620180002.0379.
- [30] Z. Wu, J. Guo, Z. Liang, Y. Zhang, X. Ye, J. Zhang, Y. Li, Y. Liu, H. Yang, Room temperature metamagnetic transformation of a tough dual-phase Ni–Mn–Sn–Fe ferromagnetic shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154606. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154606.
- [31] A.M. Mohammed, I.J. Ibraheem, A.S. Obaid, M. Bououdina, Nanostructured ZnO-based biosensor: DNA immobilization and hybridization, *Sens. Bio-Sensing Res.* 15 (2017) 46–52. doi:10.1016/j.sbsr.2017.07.003.
- [32] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀, *Catal. Today.* 113 (2006) 235–239. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.084.
- [33] N. Lenin, A. Karthik, M. Sridharpanday, M. Selvam, S.R. Srither, S. Arunmetha, P. Paramasivam, V. Rajendran, Electrical and magnetic behavior of iron doped nickel titanate (Fe³⁺/NiTiO₃) magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 397 (2016) 281–286. doi:10.1016/j.jmmm.2015.08.115.
- [34] G. Torrents, X. Illa, E. Vives, A. Planes, Geometrical model for martensitic phase transitions: Understanding criticality and weak universality during microstructure growth, *Phys. Rev. E.* 95 (2017) 013001. doi:10.1103/PhysRevE.95.013001.

- [35] R. Niemann, A. Backen, S. Kauffmann-Weiss, C. Behler, U.K. Röbber, H. Seiner, O. Heczko, K. Nielsch, L. Schultz, S. Fähler, Nucleation and growth of hierarchical martensite in epitaxial shape memory films, *Acta Mater.* 132 (2017) 327–334. doi:10.1016/j.actamat.2017.04.032.
- [36] P. Salwa, T. Goryczka, Crystallization of Mechanically Alloyed Ni₅₀Ti₅₀ and Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ Shape Memory Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 2848–2852. doi:10.1007/s11665-020-04820-y.
- [37] X.M. Zeng, Z. Du, N. Tamura, Q. Liu, C.A. Schuh, C.L. Gan, In-situ studies on martensitic transformation and high-temperature shape memory in small volume zirconia, *Acta Mater.* 134 (2017) 257–266. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.006.
- [38] N. Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov, E. Ubyivovk, Violation of the sequence of martensite crystals formation on cooling and their shrinking on heating during B2 ↔ B19' martensitic transformation in Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ shape-memory alloy, *Phase Transitions.* 90 (2017) 289–298. doi:10.1080/01411594.2016.1180517.
- [39] T. Bachaga, R. Daly, M. Khitouni, L. Escoda, J. Saurina, J. Suñol, Thermal and Structural Analysis of Mn_{49.3}Ni_{43.7}Sn_{7.0} Heusler Alloy Ribbons, *Entropy.* 17 (2015) 646–657. doi:10.3390/e17020646.
- [40] J.R.C. Guimarães, P.R. Rios, Martensite transformation intergrain and intragrain autocatalysis in Fe-Ni alloys, *Mater. Res.* 20 (2017) 1548–1553. doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0880.
- [41] F. Malamud, L.M. Guerrero, P. La Roca, M. Sade, A. Baruj, Role of Mn and Cr on structural parameters and strain energy during FCC-HCP martensitic transformation in Fe-Mn-Cr shape memory alloys, *Mater. Des.* 139 (2018) 314–323. doi:10.1016/j.matdes.2017.11.017.
- [42] J.K. Kim, B.C. De Cooman, Observation of dislocations with a Burgers vector containing a $\langle c \rangle$ component in martensitic hcp ϵ Fe-17%Mn, *Scr. Mater.* 128 (2017) 78–82. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.016.

- [43] V. Poklonov, Y. Chumlyakov, I. Kireeva, S. Lyamkin, Thermoelastic martensitic transformation in single crystals of FeNiCoAlTiNb alloy, *AIP Conf. Proc. American Institute of Physics.* (2017) 020174. doi:10.1063/1.5013855.
- [44] W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata, Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 021908. doi:10.1063/1.2833699.
- [45] S. Loudi, J.J. Sunol, M. Ipatov, B. Hernando, Effect of cobalt doping on martensitic transformations and the magnetic properties of Ni_{50-x}Co_xMn₃₇Sn₁₃ (x = 1, 2, 3) Heusler ribbons, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 305–310. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.280.
- [46] T. Bachaga, R. Daly, J.J. Suñol, J. Saurina, L. Escoda, L.G. Legarreta, B. Hernando, M. Khitouni, Effects of Co Additions on the Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Ni–Mn–Sn Shape Memory Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 3087–3092. doi:10.1007/s10948-015-3100-z.
- [47] E. Bonnot, R. Romero, L. Manosa, E. Vives, and A. Planes, Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 125901. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.125901
- [48] G. Soltanieh, M.Z. Kabir, M. Shariyat, A robust algorithm for behavior and effectiveness investigations of super-elastic SMA wires embedded in composite plates under impulse loading, *Compos. Struct.* 179 (2017) 355–367. doi:10.1016/j.compstruct.2017.07.065.
- [49] G. Wang, M. Jiang, Q. Zhang, R. Wang, G. Zhou, Biobased multiblock copolymers: Synthesis, properties and shape memory performance of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-b-poly(ethylene glycol), *Polym. Degrad. Stab.* 144 (2017) 121–127. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.032.
- [50] E. Dragoni, G. Scirè Mammano, Modeling and simulation of a compact push–pull rubber actuator energized by an outer coil of shape memory wire, *Mech.*

- Based Des. Struct. Mach. 46 (2018) 578–590.
doi:10.1080/15397734.2017.1372780.
- [51] G. Guenin, Martensitic transformation and thermomechanical properties, *Mech. Corros. Prop. Ser. A, Key Eng. Mater.* 101–102 (1995) 339–391.
doi:10.4028/www.scientific.net/kem.101-102.339.
- [52] S. Pandini, S. Agnelli, A. Merlettini, C. Gualandi, M.L. Focarete, K. Paderni, M. Messori, M. Toselli, Two-Way Shape Memory Behavior of Electrospun Non-Woven Mats Prepared from Sol-Gel Crosslinked Poly(ϵ -Caprolactone), *Adv. Sci. Technol.* 97 (2016) 100–105. doi:10.4028/www.scientific.net/ast.97.100.
- [53] G. Bertolino, A. Yawny, J.L. Pelegrina, The limitations of electrical resistance for accurate positioning of shape-memory actuators: The case of well-oriented CuZnAl single-crystals under uniaxial loading, *Mater. Des.* 117 (2017) 316–325. doi:10.1016/j.matdes.2017.01.002.
- [54] C.Y. Chung, C.W.H. Lam, Cu-based shape memory alloys with enhanced thermal stability and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 273–275 (1999) 622–624. <https://scholars.cityu.edu.hk/en/publications/cubased-shape-memory-alloys-with-enhanced-thermal-stability-and-mechanical-properties>.
- [55] R. Ouahes, J. P. Eberhart *Analyse Structurale et Chimique des Materiaux.* Dunod, Paris, 25 (1990) 245–245. doi:10.1180/claymin.1990.025.2.11.
- [56] J. Tillier, D. Bourgault, P. Odier, L. Ortega, S. Pairis, O. Fruchart, N. Caillault, L. Carbone, Tuning macro-twinning domain sizes and the b-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films by co-sputtering, *Acta Mater.* 59 (2011) 75–81. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.006.
- [57] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V. V. Kokorin, Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966–1968. doi:10.1063/1.117637.
- [58] H.C. Xuan, Q.Q. Cao, C.L. Zhang, S.C. Ma, S.Y. Chen, D.H. Wang, Y.W. Du, Large exchange bias field in the Ni-Mn-Sn Heusler alloys with high content of

- Mn, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010). doi:10.1063/1.3428782.
- [59] Y. Amiour, Thèse: Effet des traitements thermomécaniques sur la structure et les propriétés des alliages à mémoire de forme à base de Cuivre, et Ti-Ni, 2018.
- [60] V. Sokolovskiy, A. Grünebohm, V. Buchelnikov, P. Entel, Ab Initio and Monte Carlo Approaches For the Magnetocaloric Effect in Co- and In-Doped Ni-Mn-Ga Heusler Alloys, *Entropy*. 16 (2014) 4992–5019. doi:10.3390/e16094992.
- [61] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida, Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation, *Nature*. 439 (2006) 957–960. doi:10.1038/nature04493.
- [62] A. Smith, Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat, *Eur. Phys. J. H.* 38 (2013) 507–517. doi:10.1140/epjh/e2013-40001-9.
- [63] C. Dupuis, Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00566193> (accessed October 18, 2020).
- [64] Guillaume Crouïgneau, thèse: Films de type Ni-Co-Mn-In : élaboration et étude de la transformation magnétostructurale, 2015. <http://www.theses.fr/2015GREAY048> (accessed October 18, 2020).
- [65] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [66] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, Analysis of L21-ordering in full-Heusler Co₂FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07B109. doi:10.1063/1.3075989.
- [67] D.E. Laughlin, K. Srinivasan, M. Tanase, L. Wang, Crystallographic aspects of L10 magnetic materials, *Scr. Mater.* 55 (2005) 383–388. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.04.039.

- [68] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U.K. Rößler, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz, S. Fähler, Related content New Journal of Physics Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily, *New J. Phys.* 13 (2011) 53029. doi:10.1088/1367-2630/13/5/053029.
- [69] C. Liu, H.W. Mu, L.X. Gao, W.J. Ma, X. An, Z.Y. Gao, W. Cai, Growth of Ni-Mn-Ga high-temperature shape memory alloy thin films by magnetron sputtering technique, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6655–6659. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.065.
- [70] R.A.A. Khan, R. Ghomashchi, Z. Xie, L. Chen, Ferromagnetic shape memory Heusler materials: Synthesis, microstructure characterization and magnetostructural properties, *Materials*. 11 (2018) 988. doi:10.3390/ma11060988.
- [71] A. Arabi-Hashemi, E. Polatidis, M. Smid, T. Panzner, C. Leinenbach, Grain orientation dependence of the forward and reverse fcc \leftrightarrow hcp transformation in FeMnSi-based shape memory alloys studied by in situ neutron diffraction, *Mater. Sci. Eng. A*. 782 (2020) 139261. doi:10.1016/j.msea.2020.139261.
- [72] I. Dubenko, N. Ali, S. Stadler, A. Zhukov, V. Zhukova, B. Hernando, V. Prida, V. Prudnikov, E. Gan'shina, A. Granovsky, Magnetic, Magnetocaloric, Magnetotransport, and Magneto-optical Properties of Ni–Mn–In-Based Heusler Alloys: Bulk, Ribbons, and Microwires. (2016) 41–82. doi:10.1007/978-3-319-26106-5_2.
- [73] T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki, Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga, *Mater. Sci. Eng. C*, 25 (2005) 426–432. doi:10.1016/j.msec.2005.01.025.
- [74] B. Li, W.J. Ren, Q. Zhang, X.K. Lv, X.G. Liu, H. Meng, J. Li, D. Li, Z.D. Zhang, Magnetostructural coupling and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 172506. doi:10.1063/1.3257381.
- [75] L.G. Machado, D.C. Lagoudas, Modeling of SMAs, (2008). doi:10.1007/978-0-387-47685-8.

- [76] W. Boissonnault, C. Goodman, Physical Therapists as Diagnosticians: Drawing the Line on Diagnosing Pathology, *J Orthop Sport. Phys Ther.* 36 (2006) 351–353. doi:10.2519/jospt.2006.0107.
- [77] A.K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, P. Khuntia, C. Shekhar, A. Kalache, M. Baenitz, Y. Skourski, V.K. Guduru, A. Puri, U. Zeitler, J.M.D. Coey, C. Felser, Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias, *Nat. Mater.* 14 (2015) 679–684. doi:10.1038/nmat4248.
- [78] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, P.W. Egolf, A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body, *Int. J. Refrig.* 68 (2016) 177–186. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020.
- [79] H.Z. Luo, H.W. Zhang, Z.Y. Zhu, L. Ma, S.F. Xu, G.H. Wu, X.X. Zhu, C.B. Jiang, H.B. Xu, Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z=Al, Ga, Si, Ge, Sb$) Heusler alloys: A first-principles study, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083908. doi:10.1063/1.2903057.
- [80] H.-R.W. L. Lutterotti, S. Matthies, No Title, *News. CPD.* 21 (1999) 14–15.
- [81] J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, V.M. Prida, C. García, J. González, R. Varga, C.A. Ross, Magnetic field influence on the structural transformation in ferromagnetic shape memory alloy $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ melt spun ribbons, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A945. doi:10.1063/1.3078413.
- [82] P.O. Castillo-Villa, L. Mañosa, A. Planes, D.E. Soto-Parra, J.L. Sánchez-Llamazares, H. Flores-Zúñiga, C. Frontera, Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 053506. doi:10.1063/1.4790140.
- [83] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel, E.F. Wassermann, Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys, *J. Magn. Mater.* 310 (2007) 2788–2789. doi:10.1016/J.JMMM.2006.10.1139.

- [84] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.72.014412.
- [85] T. Kanomata, S. Kyuji, O. Nashima, F. Ono, T. Kaneko, S. Endo, The Curie temperature in Heusler alloys Ni₂MnZ (Z = Ga, Sn and Sb) under high pressure, *J. Alloys Compd.* 518 (2012) 19–21. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.120.
- [86] C. Jing, Y.J. Yang, Z. Li, X.L. Wang, B.J. Kang, S.X. Cao, J.C. Zhang, J. Zhu, B. Lu, Tuning martensitic transformation and large magnetoresistance in Ni_{50-x}Cu_xMn₃₈Sn₁₂ Heusler alloys, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 173902. doi:10.1063/1.4803496.
- [87] MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction | IRIS Univ. Trento, (n.d.). https://iris.unitn.it/handle/11572/38076#.XJDy_bjjLIU (accessed March 19, 2019).
- [88] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, Analysis of L₂₁-ordering in full-Heusler Co₂FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). doi:10.1063/1.3075989.
- [89] X.M. Huang, L. Da Wang, H.X. Liu, H. Le Yan, N. Jia, B. Yang, Z. Bin Li, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, Correlation between microstructure and martensitic transformation, mechanical properties and elastocaloric effect in Ni–Mn-based alloys, *Intermetallics.* 113 (2019) 106579. doi:10.1016/j.intermet.2019.106579.
- [90] J. Ortín, L. Delaey, Hysteresis in shape-memory alloys, *Int. J. Non. Linear. Mech.* 37 (2002) 1275–1281. doi:10.1016/S0020-7462(02)00027-6.
- [91] R. Das, S. Sarma, A. Perumal, A. Srinivasan, Effect of Co and Cu substitution on the magnetic entropy change in Ni₄₆Mn₄₃Sn₁₁ alloy, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07A901. doi:10.1063/1.3540327.

- [92] K. Zhang, X. Tian, C. Tan, E. Guo, W. Zhao, W. Cai, K. Zhang, X. Tian, C. Tan, E. Guo, W. Zhao, W. Cai, Designing a New Ni-Mn-Sn Ferromagnetic Shape Memory Alloy with Excellent Performance by Cu Addition, *Metals*. 8 (2018) 152. doi:10.3390/met8030152.
- [93] Y. Zhao, H. Sheng, K. Lu, Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition, *Acta Mater.* 49 (2001) 365–375. doi:10.1016/S1359-6454(00)00310-4.
- [94] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet, Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 233201. doi:10.1088/0953-8984/21/23/233201.
- [95] V. Chernenko, Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys, *Scr. Mater.* 40 (1999) 523–527. doi:10.1016/S1359-6462(98)00494-1.
- [96] S. Loudi, J.J. Suñol, T. Bachaga, L. González-Legarreta, W.O. Rosa, B. Hernando, Thermomagnetic and structural analysis of as-quenched Ni₄₉Co₁Mn₃₇Sn₁₃, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 11 (2014) 1116–1119. doi:10.1002/pssc.201300700.
- [97] B. Gao, J. Shen, F.X. Hu, J. Wang, J.R. Sun, B.G. Shen, Magnetic properties and magnetic entropy change in Heusler alloys Ni₅₀Mn_{35-x}Cu_xSn₁₅, *Appl. Phys. A*. 97 (2009) 443–447. doi:10.1007/s00339-009-5239-6.
- [98] E. Obradó, L. Mañosa, A. Planes, Stability of the bcc phase of Cu-Al-Mn shape-memory alloys, *Phys. Rev. B*. 56 (1997) 20–23. doi:10.1103/PhysRevB.56.20.
- [99] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of, *Phys. Rev. B*. 72 (2005) 014412. doi:10.1103/PhysRevB.72.014412.
- [100] L. González-Legarreta, R. Caballero-Flores, W.O. Rosa, M. Ipatov, L. Escoda, J.J. Suñol, V.M. Prida, J. González, B. Hernando, Heusler Alloy Ribbons: Structure, Martensitic Transformation, Magnetic Transitions, and Exchange Bias

- Effect, (2016) 83–114. doi:10.1007/978-3-319-26106-5_3.
- [101] A. Planes, L. Mãosa, M. Acet, Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 233201. doi:10.1088/0953-8984/21/23/233201.
- [102] Z.H. Liu, G.T. Li, Z.G. Wu, X.Q. Ma, Y. Liu, G.H. Wu, Tailoring martensitic transformation and martensite structure of NiMnIn alloy by Ga doping In, (2012). doi:10.1016/j.jallcom.2012.04.088.
- [103] B. Hernando, J.L.S. Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, J. González, Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 763–768. doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.105.
- [104] K. Dadda, S. Alleg, S. Souilah, J.J. Suñol, E. Dhahri, L. Bessais, E.K. Hlil, Critical behavior, magnetic and magnetocaloric properties of melt-spun Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ribbons, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 1662–1672. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.277.
- [105] E. Demirci, M. Öztürk, E. Sınır, U. Ulucan, N. Akdoğan, O. Öztürk, M. Erkovan, Temperature-dependent exchange bias properties of polycrystalline Pt_xCo_{1-x}/CoO bilayers, *Thin Sol Films.* 550 (2014) 595-601.
- [106] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy, Large magnetoresistance in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alloy, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 222509. doi:10.1063/1.2399365.
- [107] R. Żuberek, O.M. Chumak, A. Nabiątek, M. Chojnacki, I. Radelytskyi, H. Szymczak, Magnetocaloric effect and magnetoelastic properties of NiMnGa and NiMnSn Heusler alloy thin films, *J. Alloys Compd.* 748 (2018) 1–5. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.061.
- [108] T. Roy, D. Pandey, A. Chakrabarti, Probing the possibility of coexistence of martensite transition and half-metallicity in Ni and Co-based full-Heusler alloys:

- An *ab initio* calculation, Phys. Rev. B. 93 (2016) 184102.
doi:10.1103/PhysRevB.93.184102.
- [109] M. Kök, S.B. Durğun, E. Özen, Thermal analysis, crystal structure and magnetic properties of Cr-doped Ni–Mn–Sn high-temperature magnetic shape memory alloys, J. Therm. Anal. Calorim. 136 (2019) 1147–1152. doi:10.1007/s10973-018-7823-5.
- [110] K. Zhang, C. Tan, E. Guo, Z. Feng, J. Zhu, Y. Tong, W. Cai, Simultaneous tuning of martensitic transformation behavior, magnetic and mechanical properties in Ni–Mn–Sn magnetic alloy by Cu doping, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 5228–5238. doi:10.1039/C7TC05440H.
- [111] B. Maji, M.K. Ray, M. Modak, S. Mondal, K.G. Suresh, S. Banerjee, Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in Er₃Pd₂, J. Magn. Magn. Mater. 456 (2018) 236–240. doi:10.1016/j.jmmm.2018.02.036.
- [112] Z.H. Liu, S. Aksoy, M. Acet, Influence of Sb on the magnetic and magnetocaloric properties of ferromagnetic shape memory alloy NiMnIn, J. Appl. Phys. 105 (2009) 033913. doi:10.1063/1.3075821.
- [113] A. Ghosh, R. Rawat, A. Bhattacharyya, G. Mandal, A.K. Nigam, S. Nair, Measurement independent magnetocaloric effect in Mn-rich Mn-Fe-Ni-Sn(Sb/In) Heusler alloys, J. Magn. Magn. Mater. 476 (2019) 92–99. doi:10.1016/j.jmmm.2018.12.010.
- [114] B. Himmetoglu, V.M. Katukuri, M. Cococcioni, Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds Related content Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds, J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012) 15. doi:10.1088/0953-8984/24/18/185501.
- [115] A. Quintana-Nedelcos, J.L.S. Llamazares, D. Ríos-Jara, A.G. Lara-Rodríguez, T. García-Fernández, Effect of quenching rate on the average grain size and martensitic transformation temperature in rapidly solidified polycrystalline Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ alloy ribbons, Phys. Status Solidi. 210 (2013) 2159–2165.

doi:10.1002/pssa.201329146.

- [116] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/s0021889869006558.
- [117] T. Bachaga, R. Daly, L. Escoda, J.J. Sunol, M. Khitouni, Influence of chemical composition on martensitic transformation of MnNiIn shape memory alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 167–173. doi:10.1007/s10973-015-4716-8.
- [118] Y.H. Qu, D.Y. Cong, X.M. Sun, Z.H. Nie, W.Y. Gui, R.G. Li, Y. Ren, Y.D. Wang, Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys, *Acta Mater.* 134 (2017) 236–248. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.010.
- [119] B. Emre, S. Yuce, N.M. Bruno, I. Karaman, Martensitic transformation and magnetocaloric properties of NiCoMnSn magnetic shape memory alloys, *Intermetallics.* 106 (2019) 65–70. doi:10.1016/j.intermet.2018.12.011.
- [120] P. Czaja, M. Kowalczyk, W. Maziarz, On the magnetic contribution to the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Cu-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 474 (2019) 381–392. doi:10.1016/j.jmmm.2018.11.071.
- [121] H.C. Xuan, K.X. Xie, D.H. Wang, Z.D. Han, C.L. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du, Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni_{44.1}Mn_{44.2}Sn_{11.7} ribbons, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). doi:10.1063/1.2948904.
- [122] C. Xing, H. Zhang, K. Long, Y. Xiao, H. Zhang, Z. Qiu, D. He, X. Liu, Y. Zhang, Y. Long, The effect of different atomic substitution at Mn site on magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅Co₂Sn₁₃ alloy, *Crystals.* 8 (2018). doi:10.3390/cryst8080329.
- [123] S. Loudi, J.J. Sunol, M. Ipatov, B. Hernando, Effect of cobalt doping on martensitic transformations and the magnetic properties of Ni_{50-x}Co_xMn₃₇Sn₁₃ (x = 1, 2, 3) Heusler ribbons, *J. Alloys Compd.* 739

- (2018) 305–310. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.12.280.
- [124] L. Caron, Z.Q. Ou, T.T. Nguyen, D.T. Cam Thanh, O. Tegus, E. Brück, On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3559–3566. doi:10.1016/j.jmmm.2009.06.086.
- [125] C.O. Aguilar-Ortiz, D. Soto-Parra, P. Álvarez-Alonso, P. Lázpita, D. Salazar, P.O. Castillo-Villa, H. Flores-Zúñiga, V.A. Chernenko, Influence of Fe doping and magnetic field on martensitic transition in Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons, *Acta Mater.* 107 (2016) 9–16. doi:10.1016/j.actamat.2016.01.041.
- [126] Q. Zheng, L. Zhang, J. Du, Table-like magnetocaloric effect in Gd–Ni–Al amorphous/nanocrystalline composites, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 355601. doi:10.1088/1361-6463/AA7A8F.
- [127] Z.H. Liu, S. Aksoy, M. Acet, Influence of Sb on the magnetic and magnetocaloric properties of ferromagnetic shape memory alloy NiMnIn, *J. Appl. Phys.* 105 (2009)033913. doi:10.1063/1.3075821.
- [128] S. Fabbri, J. Kamarad, Z. Arnold, F. Casoli, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, F. Albertini, From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 412–419. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.059.
- [129] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys, *Nat. Mater.* 4 (2005) 450–454. doi:10.1038/nmat1395.
- [130] E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, P. Bruno, First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of full Heusler alloys Ni₂MnX (X=Ga, In, Sn, Sb), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 024427. doi:10.1103/PhysRevB.70.024427.
- [131] V. Provenzano, A.J. Shapiro, R.D. Shull, Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant Gd₅Ge₂Si₂ by the addition of iron, *Nature.* 429 (2004)

- 853–857. doi:10.1038/nature02657.
- [132] K. Otsuka, T. Yamano, Introduction to the special issue on the role of nonfarm income in poverty reduction: evidence from Asia and East Africa, *Agric. Econ.* 35 (2006) 393–397. doi:10.1111/j.1574-0862.2006.00185.x.
- [133] H. Rekik, M. Krifa, T. Bachaga, L. Escoda, J.J. Sunol, M. Khitouni, M. Chmingui, Structural and martensitic transformation of MnNiSn shape memory alloys, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 90 (2017) 291–298. doi:10.1007/s00170-016-9365-y.
- [134] J. Fernández, A. Isalgue, R. Franch, Effect of Thermal Cycling on CuAlAg Shape Memory Alloys, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) S805–S808. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.404.
- [135] E. Acar, H.E. Karaca, H. Tobe, Thermal cycling response of Ni_{45,3}Ti_{29,7}Hf₂₀Pd₅ shape memory alloys, *Smart Mater. Struct.* 27 (2018). doi:10.1088/1361-665X/aad5f7.
- [136] H.E. Karaca, E. Acar, G.S. Ded, B. Basaran, H. Tobe, R.D. Noebe, G. Bigelow, Y.I. Chumlyakov, Shape memory behavior of high strength NiTiHfPd polycrystalline alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 5036–5049. doi:10.1016/j.actamat.2013.04.039.
- [137] E. Acar, H. Tobe, H.E. Karaca, R.D. Noebe, Y.I. Chumlyakov, Microstructure and shape memory behavior of [111]-oriented NiTiHfPd alloys, *Smart.mat.* 25 (2016) 035011. doi:10.1088/0964-1726/25/3/035011
- [138] M.S. Andrade, R.M. Osthus, G.J. Arruda, The influence of thermal cycling on the transition temperatures of a Fe-Mn-Si shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 273–275 (1999) 512–516. doi:10.1016/s0921-5093(99)00390-1.
- [139] O. Akgul, H.O. Tugrul, B. Kockar, Effect of the cooling rate on the thermal and thermomechanical behavior of NiTiHf high-temperature shape memory alloy, *J. Mater. Res.* 35 (2020) 1572–1581. doi:10.1557/jmr.2020.139.
- [140] J.F. Smith, Q. Jiang, R. Lück, B. Predel, Cp and fractal phase transformation in

- the shape memory alloy Ni₅₂Ti, *Mater. Sci. Eng. A.* 149 (1991) 111–120.
doi:10.1016/0921-5093(91)90792-L.
- [141] E.Y. Panchenko, Y.I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, A. V. Ovsyannikov, H. Sehitoglu, I. Karaman, Y.H.J. Maier, Effect of disperse Ti₃N₄ particles on the martensitic transformations in titanium nickelide single crystals, *Phys. Met. Metallogr.* 106 (2008) 577–589. doi:10.1134/S0031918X08120065.
- [142] H. Sehitoglu, R. Hamilton, H.J. Maier, Y. Chumlyakov, Hysteresis in NiTi alloys, *J. Phys. IV.* 2 (2004) 3–10. doi:10.1051/jp4:2004115001.
- [143] G. Kirat, M.A. Aksan, Influence of the Cu substitution on magnetic properties of Ni–Mn–Sn–B shape memory ribbons, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 86. doi:10.1007/s00339-020-04251-5.