



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**

Domaine des Sciences de la Matière

Département de PHYSIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour obtenir le Diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et caractérisation des matériaux

Présenté par

MOSTEFA Zohra

Intitulé :

**Transitions de phases structurales et mémoire de forme des alliages
intermétalliques NbRu et RhTi**

Soutenu le : 29/05/2016

Devant le jury composé de :

Mr K. SENOUCI	Pr	Université de Mostaganem	Examineur
Mr A. BENOTSMANE	M.C.A	Université de Mostaganem	Examineur
Mr A. BOUKRA	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

Introduction Générale

Les alliages à Mémoire de Forme (AMF) ont la propriété remarquable de revenir à leur forme initiale après déformation, soit en les chauffant à une température supérieure à celle d'une transformation martensitique, ou en les déchargeant lors de la transformation induite par contrainte [1]. Les AMF ont été largement utilisés dans les domaines de l'ingénierie et de la médecine en raison de leur effet de mémoire et de leur superélasticité, qui s'affichent lors des transformations martensitiques [2]. Le matériau le plus connu et commercialement développé présentant cette propriété est l'alliage NiTi, qui a été découvert en 1963 par Buehler et al. au Naval Ordnance Laboratory (USA) [3]. Cet alliage a été surnommé Nitinol comme un acronyme pour NiTi Naval Ordnance Laboratory. Nitinol, et d'autres alliages à mémoire de forme importants tels que Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni, sont utiles à des températures d'environ 200°C [1]. Bien que de nombreux types d'alliages présentent l'effet de mémoire de forme, seuls TiNi et des alliages à base de Cu ont été utilisés dans des applications commerciales. Toutefois, la température de transformation martensitique de ces alliages est inférieure à 150°C [4,5], de sorte qu'ils ne conviennent pas pour une utilisation à des températures élevées qui pourraient être appliquées à l'automobile, aux turbines à gaz et les environnements de réacteurs nucléaires [6].

Par conséquent, il existe un besoin technologique pour développer de nouvelles AMF à haute température. Seuls quelques alliages présentent des propriétés de transformation et de mémoire de forme martensitiques à des températures élevées de 500°C [1]. On peut citer les alliages à base de Ti et de Ru, tels que TiPt et TiPd, NbRu et TaRu [1]. Une étude de l'alliage AuZn montre également une transformation de phase pour des compositions très proches (50-50). Une transition CsCl-tétraogonale de premier ordre a été prouvée expérimentalement avec la coexistence des deux phases sur une plage de température de 200°C [7].

Les alliages NbRu sont considérés comme candidats attrayants pour les AMF utilisés à haute température [8]. Les transformations de phase dans ces composés ont été largement étudiées [9,10]. Au-dessus de 900°C, la structure cristalline est de type cubique CsCl, appelée phase β . En dessous de 900°C, le cristal se transforme en une

structure tétragonale, appelée la phase β' . Cette transformation de la phase β à β' a été démontrée comme étant responsable des effets de mémoire de forme [11]. Il existe une autre transformation proche de 750°C à la phase β' , qui est soit orthorhombique ou monoclinique.

En outre, plusieurs recherches ont été menées sur l'effet de mémoire de forme [11,12]. Par ailleurs, il est bien connu que de nombreuses propriétés telles que la stabilité de phase et la transformation des AMF sont étroitement liées à leur structure électronique et des propriétés élastiques [13,14].

Dans ce mémoire, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages NbRu et RhTi par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées implémentée dans le code Wien2k. Le mécanisme de stabilité de la phase β' et le comportement de transformation de cette phase sont traités respectivement, sur la base de la structure électronique et des propriétés élastiques.

CHAPITRE I

Mémoire de forme et structures adoptées.

I.1 Mémoire de forme :

I.1.1 Introduction :

Le terme mémoire de forme est apparu dans le travail publié par Hornbogen et Wassermann en 1956. Les années qui ont suivi ont été marquées par l'observation de cette propriété pour plusieurs alliages (Ti-Ni, Ag-Cd, Cu-Sn, Au-Cd) [15].

Un alliage métallique possède une mémoire de forme s'il retrouve sa forme initiale après déformation permanente à basse température. La déformation permanente est une déformation plastique lorsqu'un métal ou alliage est soumis à une contrainte supérieure à sa limite d'élasticité.

Les alliages à mémoire de forme ont des propriétés différentes des autres alliages, ce sont des alliages qui présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire déformé double sens. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermoélastique dans les états solides des matériaux au cours de laquelle, une phase austénite (mère) donne naissance, de façon réversible, à une phase martensitique. Les propriétés fonctionnelles de l'effet de mémoire sont utilisées dans plusieurs domaines d'applications tels que, la mécanique, la robotique et en biomédical. La transformation responsable de cet effet et de ces propriétés thermomécaniques est la transformation de phase martensitique [15].

I.1.2 Transformation martensitique :

La transformation martensitique a été nommée par l'allemand Adolf Martens, qui a étudié les microstructures et leurs influences sur le comportement mécanique des aciers. Ce terme désigne la transformation de phase qui se produit lors de la trempe des aciers à partir de la phase austénitique (haute température) [16].

La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide de caractéristiques générales suivantes:

- Transformation sans diffusion (sans déplacement d'atomes). Il n'y a pas de modification de la composition chimique du matériau.
- Déformation du réseau cristallin qui conduit à un changement de forme macroscopique (figure I.1) caractérisé par une faible variation de volume.
- Différentes variantes d'orientations équivalentes sont formées, afin de minimiser l'énergie d'interaction entre la martensite formée et l'austénite encore présente.

Les alliages à mémoire de forme ont un comportement différent des matériaux ordinaires. Un matériau à mémoire de forme est caractérisé principalement par un diagramme d'état Contrainte-Température (σ, T) (voir figure I.1a). Selon les valeurs de la contrainte (σ) et de la température (T), le mélange peut exister dans le domaine austénite, martensite ou bien dans la zone de mélange.

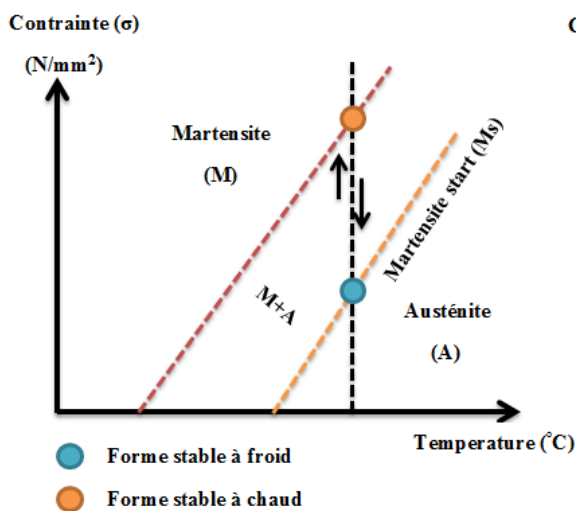


Figure I.1a

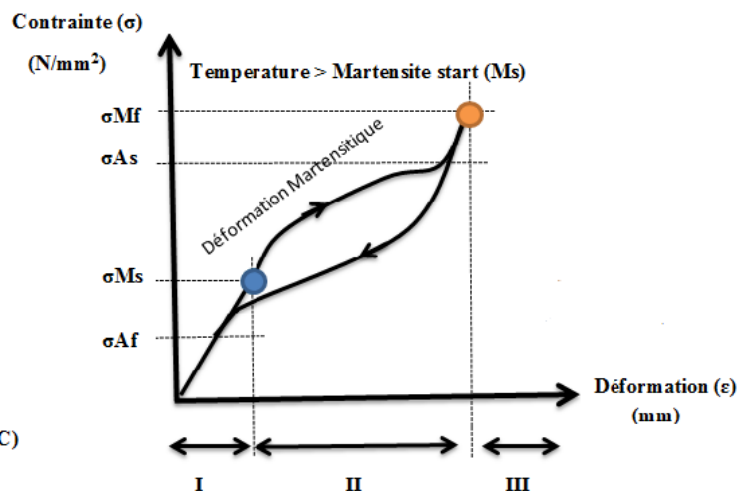


Figure I.1b

Figure I.1: Transformation austénite-martensite

I.1.3 Propriétés thermomécaniques des AMF :

On observe plusieurs propriétés thermodynamiques dans le cadre des alliages à mémoire de forme qui sont liées à la transformation martensitique et qui dépendent de certaines conditions : phase initiale, contrainte appliquée, mécanismes de stabilisation. Ces propriétés sont classées en cinq [16,17] :

❖ La superélasticité

L'alliage est capable de se déformer de manière réversible sous l'effet d'une contrainte. On peut parler aussi de super-thermoélasticité ou pseudo-élasticité. Les alliages à mémoire de forme possédant cette caractéristique peuvent subir une déformation bien plus importante qu'un alliage métallique conventionnel tel que l'acier. Le principe est le suivant :

On applique une contrainte sur l'alliage à température constante (figure I.1a), on obtient ensuite le diagramme contrainte-déformation (σ, ϵ) de la figure I.1b.

La courbe de la figure I.1b laisse apparaître trois domaines :

- I. De l'origine à σ_{Ms} : élasticité de l'austénite;
- II. De σ_{Ms} à σ_{Mf} : déformation due à la transformation martensitique;
- III. A partir de σ_{Mf} : élasticité de la martensite.

On remarque qu'à la décharge, l'allure de la courbe est analogue à celle de la charge mais décalée d'une hystérésis.

❖ L'effet mémoire simple sens

L'alliage est capable, après une déformation mécanique, de retrouver sa forme initiale par une évolution thermique.

Nous observons cet effet lorsque l'alliage est soumis à un chargement thermomécanique correspondant aux séquences suivantes (figure I.1b).

- Séquence (a) : On refroidit sans contrainte en partant d'une température T_i qui est supérieure à M_s , et cela jusqu'à une température T_f inférieure à M_f . Dans cette séquence on forme de la martensite mais la déformation de transformation est nulle.
- Séquence (b) : On applique une contrainte (charge et décharge) à température constante, il n'y a pas transformation de phase, mais réorientation des variantes de martensite formées lors du refroidissement.

- Séquence (c) : On réchauffe jusqu'à une température T_i sous contrainte nulle. L'alliage reprend ainsi sa forme initiale.

❖ L'effet mémoire double sens

L'alliage est capable après un certain nombre de cycles d'avoir deux positions stables, l'une au dessus d'une température dite critique et l'autre en dessous.

Dans l'effet mémoire double sens, la recouvrance de forme s'effectue dans les deux sens, c'est à dire que nous avons deux formes stables, une à haute température (austénitique) et l'autre à basse température (martensitique)

❖ L'effet caoutchoutique

Ce comportement est lié à un mécanisme interne à l'état martensitique, ce mécanisme n'est que partiellement réversible. Pour une contrainte donnée, la déformation réversible (ε) obtenue est nettement supérieure aux déformations élastiques usuelles (ε_e). Ce qui donne un module de rigidité largement inférieure au module d'élasticité d'où cet effet caoutchoutique (figure I.1a).

❖ L'effet amortissant

L'alliage est capable d'amortir des chocs ou d'atténuer des vibrations mécaniques. Cet effet est aussi appelé frottement interne, il s'observe par exemple lors d'oscillations mécaniques libres : diminution de l'amplitude des oscillations en fonction du temps..

I.1.4 Applications des AMF:

L'exploitation des Alliages à Mémoire de Forme ne cesse de se développer dans le domaine biomédical, aéronautique, aérospatial, automobile, textiles, architecture et sécurité. C'est un domaine en pleine expansion, beaucoup d'applications ont vu le jour et beaucoup d'autres sont à venir. Voici un bref aperçu des applications envisageables [16] :

– Arches pour appareil dentaire faites en Ni-Ti (Nickel-Titane) du fait de sa biocompatibilité. Le fil constituant l'arche utilise la superélasticité de cet alliage. Ainsi, le fil s'adapte mieux à la denture du patient et de plus les efforts répartis sur celle-ci sont beaucoup plus homogènes.

- Les implants pour consolider une fracture osseuse, elles aussi sont faites en Ni-Ti. C'est l'effet simple sens des AMF qui est exploité. Elles possèdent une forme à la température du corps humain ce qui permet à l'os de se ressouder plus facilement.
- Stent qui permet d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère, est également fait en Ni-Ti, il utilise l'effet simple sens : il se déploie à la température du corps humain.
- L'utilisation des AMF dans la lunetterie est également un grand succès. Exploitant la superélasticité des AMF, les lunettes sont beaucoup plus résistantes. Les lunettes existent en Ni-Ti ou en alliage cuivreux ; avec un avantage certain pour ce dernier du fait d'une plus grande flexibilité.
- L'application majeure en Architecture est l'utilisation d'AMF pour concevoir des structures antisismiques.
- Plusieurs systèmes ont vu le jour dans le domaine de la sécurité, tels que :
 - 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.
 - Extincteur automatique d'incendie, un ressort en AMF se déclenche dès que la température critique est atteinte (65°C), permettant le passage de l'eau.
 - Des valves de circuit de gaz, un ressort en AMF simple sens se déclenche dès que la température augmente (incendie), ce qui coupe l'arrivée de gaz et évite toute explosion.

I.2 Les structures adoptées

I.2.1 Structure de chlore de césium (CsCl) :

C'est une structure cubique simple avec deux atomes dans la maille primitive. Dans cette structure les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS) : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a , les cations Cs^+ occupent le centre du cube (figure I.2).

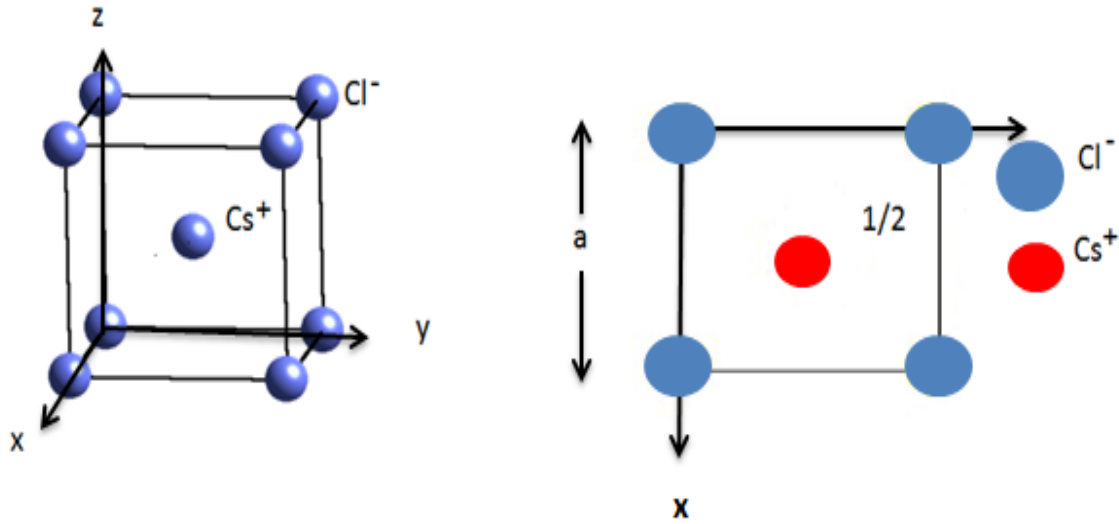


Figure I.2 : Structure CsCl

Le motif est formé de deux atomes

Atome1 : Cl (0, 0, 0)

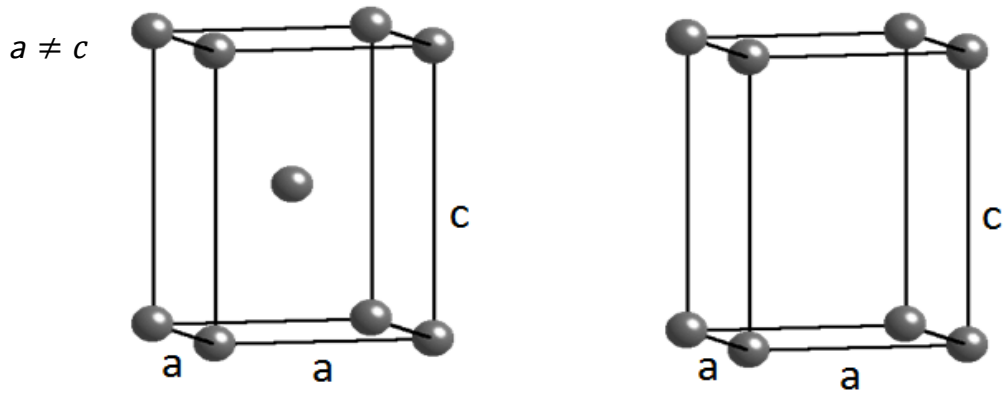
Atome2 : Cs $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

Le réseau de bravais est cubique simple

Le volume de la maille est a^3

I.2.2 Structure tétragonale :

Il existe deux structures tétraogonales (simple et centré) : la première structure obtenue par la déformation d'une structure cubique simple et la deuxième par la déformation d'une structure cubique centré ou à faces centrées (figure I.3).

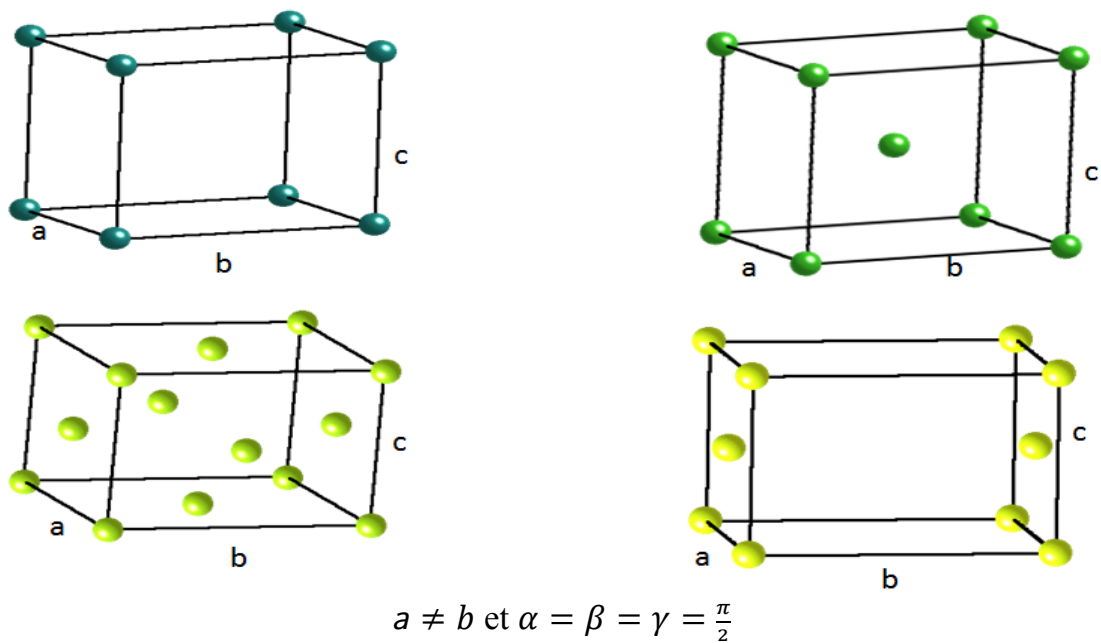


$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Figure I.3 : A gauche tétragonale centré, à droite tétragonale simple.

I.2.3 Structure orthorhombique :

Suivent la déformation de la structure cubique on obtient quatre réseaux de bravais orthorhombiques : orthorhombique simple, centré, à face centré ou à base centré (figure I.4).

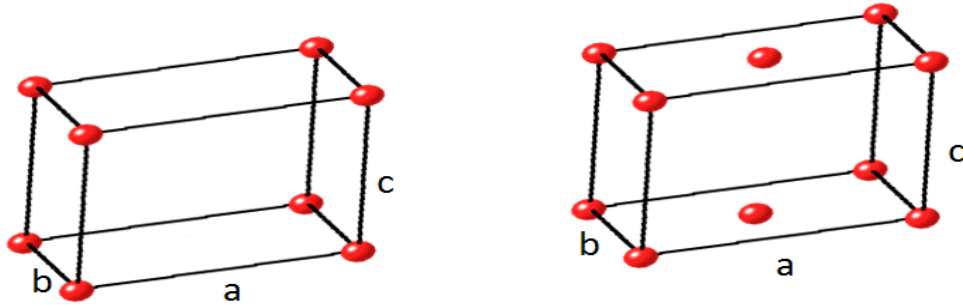


$$a \neq b \text{ et } \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Figure I.4 : A gauche les 2 réseaux simple et face centré, à droite les 2 réseaux (centré, à base centré).

I.2.4 Structure monoclinique :

Il existe deux réseaux de Bravais de la structure monoclinique (primitive, à base centrée) obtenus par la déformation d'une structure cubique (figure I.5)



$$a \neq b \neq c \text{ et } \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma > 90^\circ$$

Figure I.5 : A gauche monoclinique simple. A droite monoclinique à base centrée.

CHAPITRE II

Composés intermétalliques NbRu et RhTi.

II. Composés intermétalliques NbRu et RhTi

II.1 Introduction

Les transitions de phase se traduisent comme des réponses à des changements d'état, (la température, la pression, ou la composition), et peuvent être de premier et de second ordre en considérant le comportement des quantités thermodynamiques comme l'entropie, le volume, la capacité calorifique, etc. D'une manière générale, les transitions de phase qui se produisent sans la coexistence de deux phases, à savoir, sans la nucléation et la croissance de la nouvelle phase, sont du second ordre, sinon la transition est du premier ordre. Dans ce travail, des calculs ab initio basés sur la DFT seront entrepris en vue d'étudier les transitions structurales des composés NbRu et RhTi. Ces composés sont de type CsCl et seront étudiés en phase tétragonal, orthorhombique et monoclinique en configuration non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La stabilité des phases étudiées sera déterminée par le calcul des constantes élastiques.

II.2 Code de calcul utilisé

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane de travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha [18].

Il utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout électron, où tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (R_{MT}) qui sont centrées autour des noyaux dans lesquelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par

des fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes. Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence et le produit sans dimension $R_{MT}K_{max}$, qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où K_{max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous la version LDA de Perdew et Wang [19] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [20].

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées par le biais du logiciel Wien2k, parmi lesquelles on peut citer :

- Les bandes d'énergie, la densité d'états
- Densités d'électrons, densités de spin, et facteurs de structure des rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure, dynamique moléculaire.
- Calcul des Phonons
- Gradients de champ électrique, les déplacements isomériques.
- Polarisation des spins (structures Ferro ou antiferromagnétiques), le couplage spin-orbite,
- Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Les propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi

II.3 Détail de calcul

Pour le calcul des paramètres d'équilibre nous avons utilisé la méthode ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k où le terme d'échange et corrélation est de type GGA. Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales des matériaux étudiés, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.1, 2.3, 2.3 et 1.9 u.a. pour Nb, Ru, Rh et Ti respectivement.

L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{Max}=7$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 200 points k .

L'énergie de coupure (cut-off) a été prise égale à -6 Ry et la précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-4} Ry.

II.3.1 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente.

La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.

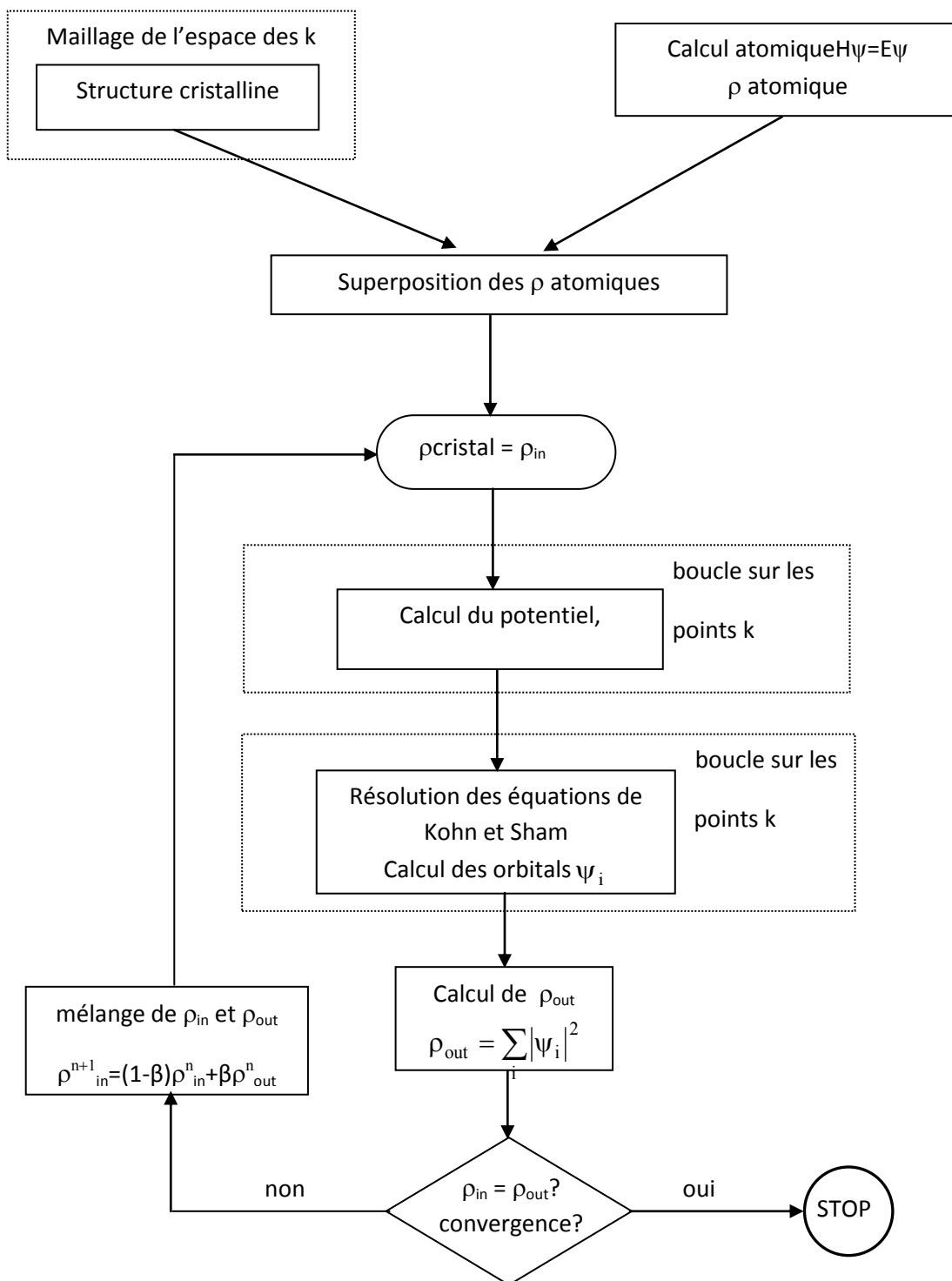


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

II.4 Etude structurale :

L'étude portera sur les composés NbRu et RhTi en configuration non magnétique et magnétique. Le but de cette partie est de déterminer la phase la plus stable et de calculer les propriétés structurales à l'équilibre (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée). Les deux composés seront étudiés dans plusieurs phases (cubique, tétragonale, orthorhombique et monoclinique).

Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [21] donnée par :

$$E(V) = E_0 - \frac{(B_0 V_0)}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} + \left(\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right)$$

V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

B_0 : le module de rigidité et B'_0 la dérivé première.

Avec
$$V(P) = V_0 \left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'_0}}$$

Le module de rigidité B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V}$$

Les matériaux étudiés se transforment de la phase parent β (CsCl) à la phase martensitique β'' (phase orthorhombique ou monoclinique) avec une phase intermédiaire tétragonale appelée phase β' [1]. Afin de comprendre la transformation martensitique, il est essentiel de savoir la structure cristalline des phases parent et martensitique aussi précisément que possible.

Le matériau NbRu a été optimisé dans la phase CsCl, tétragonale, orthorhombique et monoclinique. La figure II.2 représente la variation de l'énergie en fonction du volume du matériau NbRu dans les phases CsCl et orthorhombique. Les deux états de spin, magnétique et non magnétique sont étudiés dans la phase CsCl.

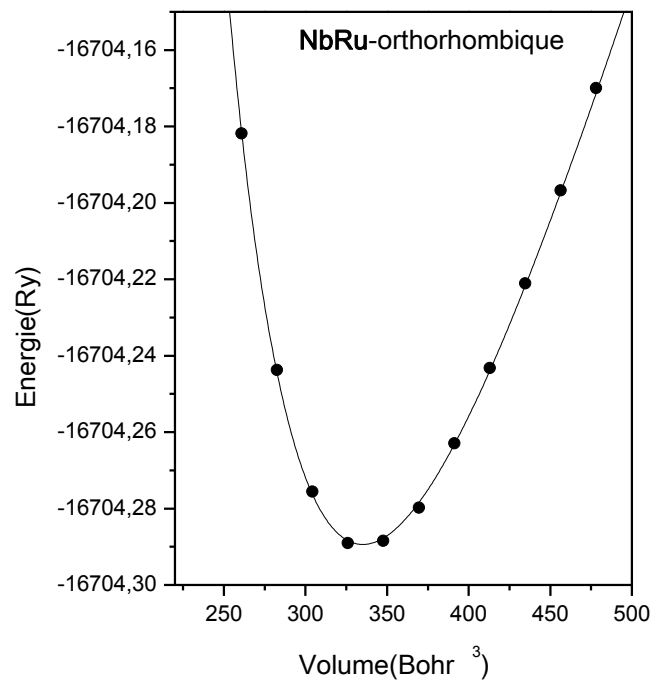
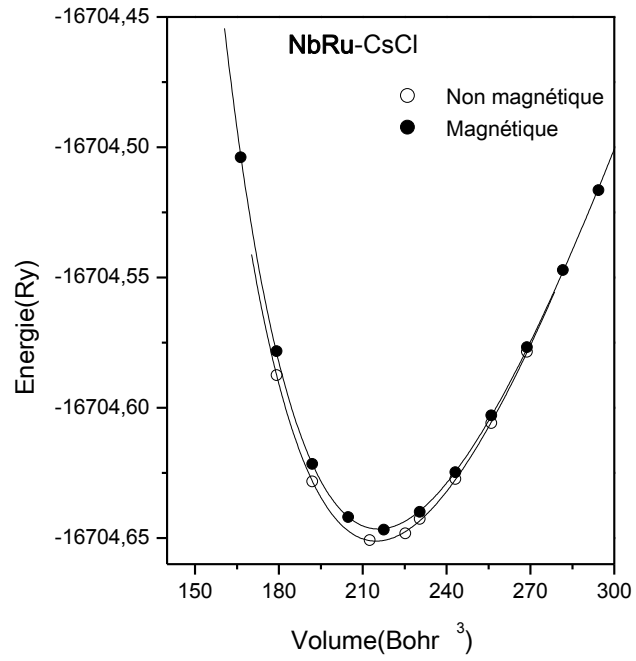


Figure II.2 : Energie totale en fonction du volume du composé NbRu dans la phase CsCl et orthorhombique.

La figure II.3 représente l'optimisation de l'angle γ et la variation de l'énergie en fonction du volume du matériau NbRu dans la phase monoclinique. L'optimisation de cette phase débute par les paramètres d'équilibre a , b et c à volume constant, qui nécessite par la suite l'optimisation du paramètre γ et enfin une nouvelle optimisation du volume.

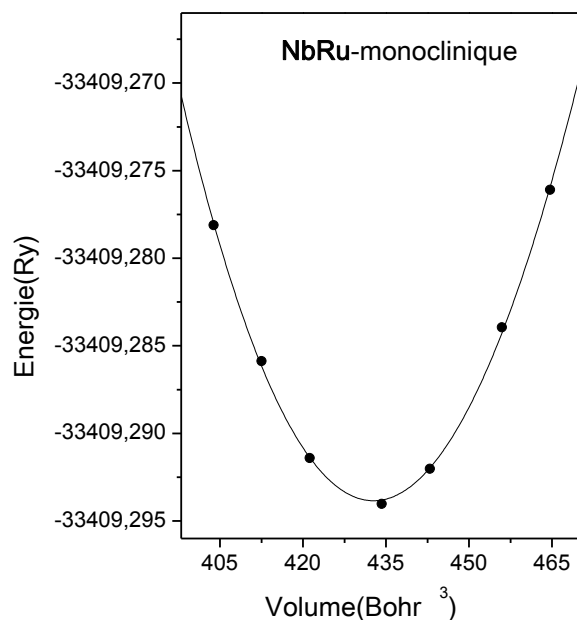
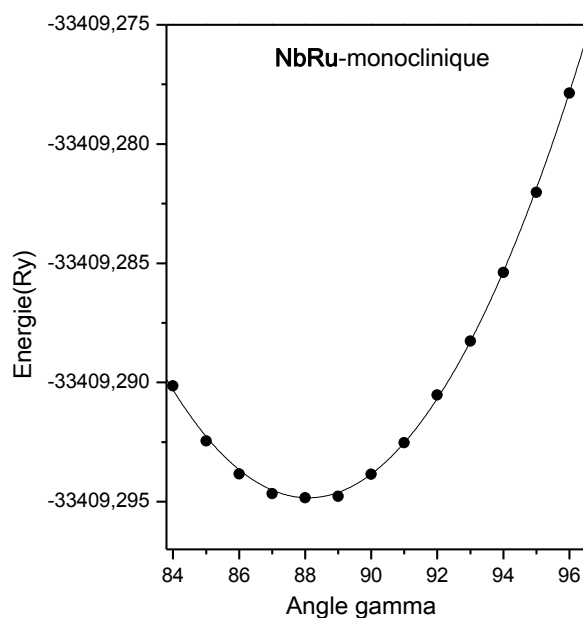


Figure II.3: Optimisation de l'angle γ et du volume du composé NbRu dans la phase monoclinique.

Le composé RhTi a été optimisé dans les phases CsCl, tétragonale et orthorhombique représentées par la figure II.4.

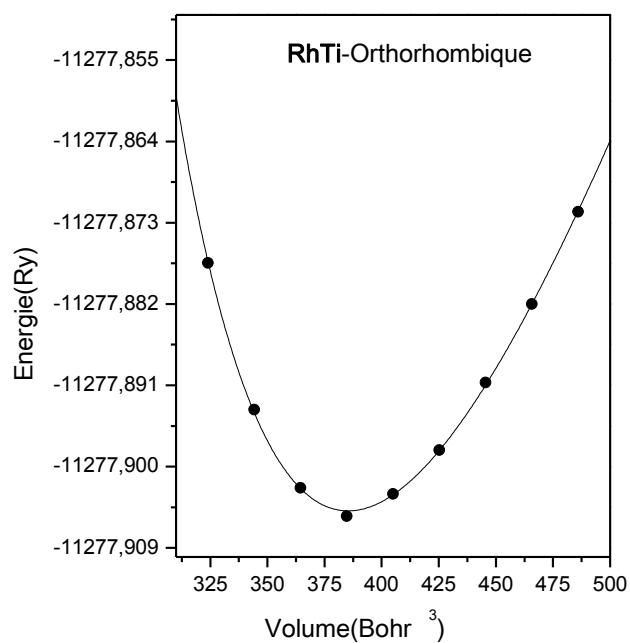
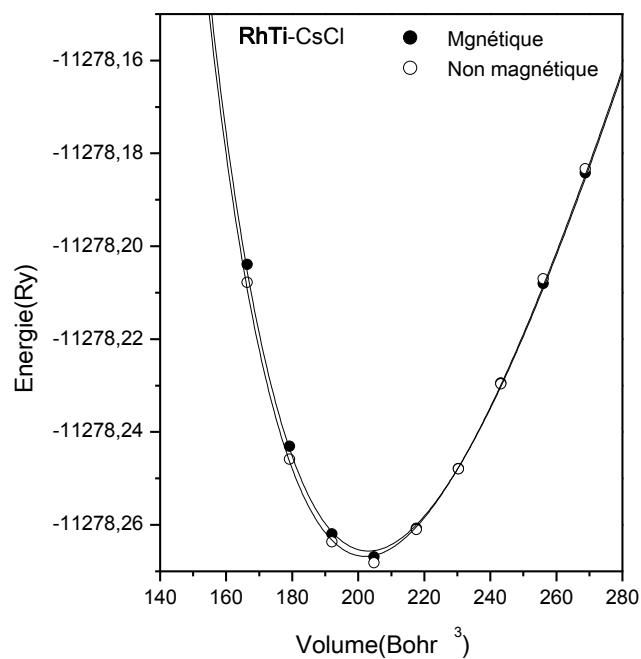


Figure II.4: Energie en fonction du volume du composé RhTi dans les phases CsCl et orthorhombique.

En outre, afin d'obtenir la structure cristalline de la phase tétragonale (β'), on déforme la structure de type CsCl en faisant varier le rapport c/a , tout en maintenant le volume constant (volume d'équilibre). La variation du rapport c/a en fonction de l'énergie est représentée par les figures II.5.a,b. On voit clairement qu'il existe deux minima locaux d'énergie, à 0,93 et 1,12 pour NbRu et 0.94 et 1.17 pour RhTi.

Le minimum local à 1.12 présente une énergie minimale, ceci indique que la phase β est défavorable en matière d'énergie par rapport à la phase tétragonale et que la phase β est soumise à deux transformations tétragonales, pour $c/a < 1$, puis pour $c/a > 1$. Les résultats de nos calculs montrent que la valeur de l'optimum c/a (1,12) pour la phase β' est très proche de la valeur expérimentale de 1,06 [1].

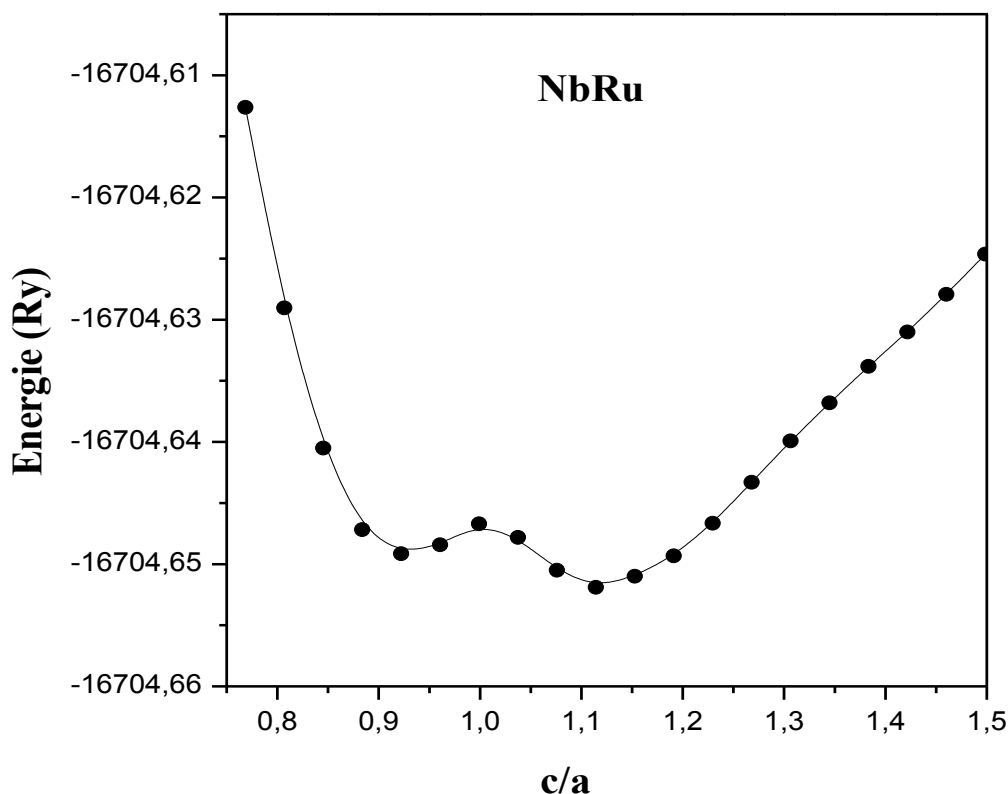


Figure II.5a: Energie totale en fonction de c/a du composé NbRu.

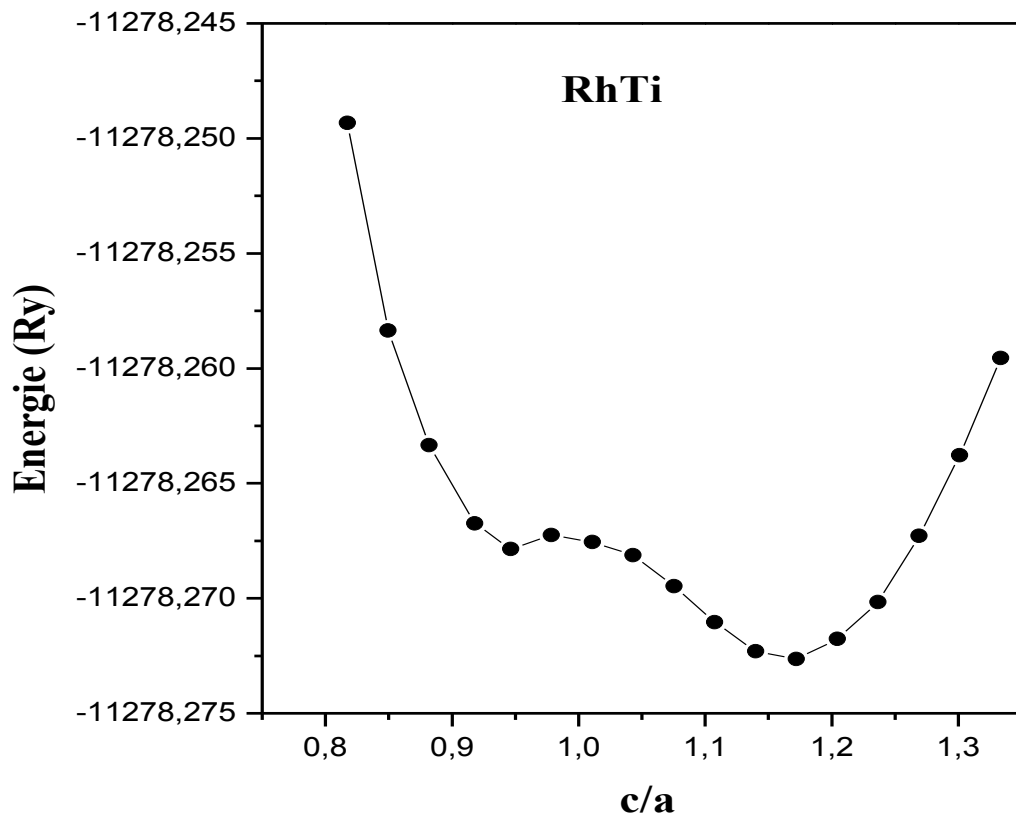


Figure II.5b: Energie totale en fonction de c/a du composé RhTi.

Les deux minima locaux d'énergie, à 1,12 et 1,17 respectivement pour NbRu et RhTi sont pris comme référence pour l'optimisation de la structure tétragonale des matériaux. La variation de l'énergie en fonction du volume des deux matériaux dans la phase tétragonale est représentée par la figure II.6.

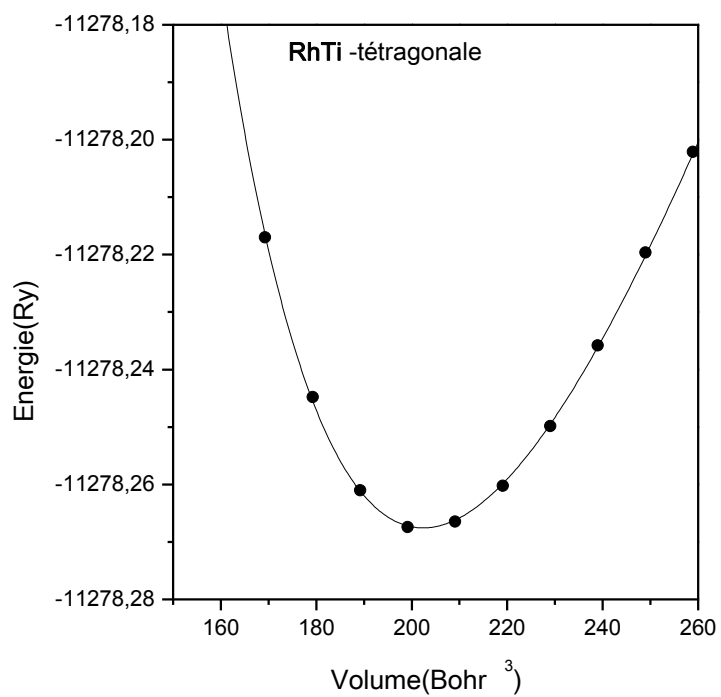
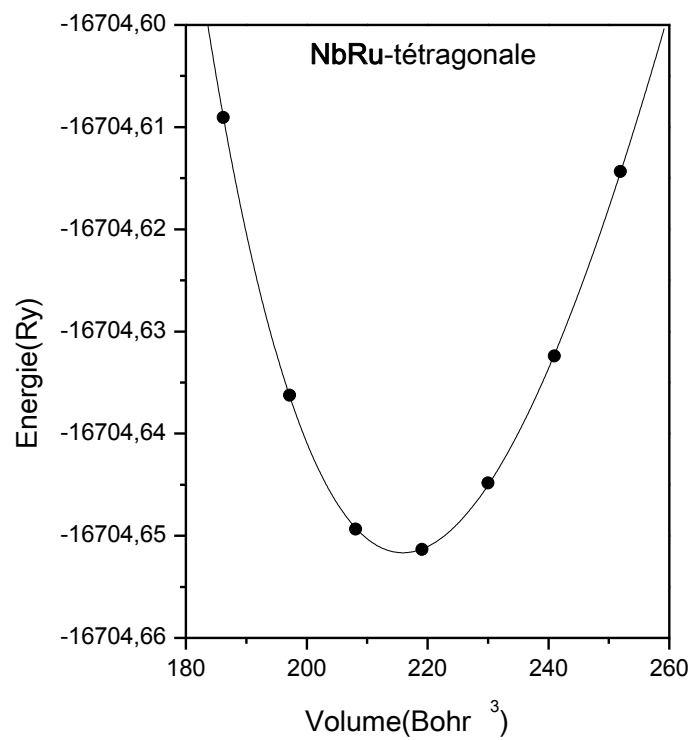


Figure II.6: Energie totale en fonction du volume des composés NbRu et RhTi dans la phase tétragonale.

Le minimum de ces courbes correspond au paramètre de maille à l'équilibre. Le tableau II.1 énumère les énergies minimales des différentes phases étudiées, on remarque que la phase la plus stable énergétiquement est la phase CsCl non magnétique de plus basse énergie.

Structure		Energie (Ry)	
		NbRu	RhTi
CsCl	NM	-16704.651159	-11278.266786
	FM	-16704.646513	-11278.265622
Tétraгонаle		-16704.649249	-11278.264094
Orthorhombique		-16704.289409	-11277.904902
Monoclinique		-16704.6469225	

Tableau II.1 : Energies minimales des différentes phases étudiées.

Les paramètres structuraux calculés et expérimentaux des différentes phases sont énumérées dans les tableaux II.2a,b. Le volume calculé de la phase β du composé NbRu est de 214,70 Bohr³, tandis que celui de la phase β' est de 215,92 Bohr³. Ainsi, la transformation martensitique n'implique pas de modification de volume. Cela montre pourquoi NbRu est un alliage à mémoire de forme, puisque la conservation du volume de la transformation martensitique est une condition nécessaire et suffisante pour l'effet d'alliage à mémoire de forme dans les systèmes avec une phase austénitique cubique [22].

Composé NbRu					
Structure	a _{éq} (Bohr)	b _{éq} (Bohr)	c _{éq} (Bohr)	B (GPa)	B'
CsCl	5.9887 ^a	5.9887 ^a	5.9887 ^a	228.706 ^a	4.254 ^a
	5.9942 ^b	5.9942	5.9942		
	6.0017 ^c	6.0017	6.0017		
Tétragonale	5.7867 ^a	5.7867 ^a	6.4481 ^a	236.125 ^a	4.160 ^a
	5.7844 ^b	5.7844	6.4420 ^b		
	5.8694 ^c	5.8694	6.2493 ^c		
Orthorhombique	8.8777 ^a	9.1440 ^a	8.2543 ^a	111.120 ^a	5.188 ^a
Monoclinique	8.9561 ^a	5.7115 ^a	8.4597 ^a	232.992 ^a	0.622 ^a
	8.9667 ^b	5.7183 ^b	8.4697 ^b		

[a] : Présent calcul, ^b[23] : autre calcul, ^c[1] : expérimental

Tableau II.2a: Paramètres structuraux de l'alliage NbRu comparés aux résultats théoriques et expérimentaux.

Composé RhTi					
Structure	a _{éq} (Bohr)	b _{éq} (Bohr)	c _{éq} (Bohr)	B(GPa)	B'
CsCl	5.8692 ^a	5.8692	5.8692	182.1614	4.6337
	5.9072 ^b	5.9072	5.9072		
Tétragonale	5.5682 ^a	5.5682	6.5270 ^a	191.7014	4.9181
	5.6465 ^b	5.6465	6.3305 ^b		
Orthorhombique	7.8062 ^a	7.8062 ^a	6.3230 ^a	57.7347	5.0422
	7.8310 ^b	7.9916 ^b	6.3608 ^b		

[a] : présente calcul. ^b[24] : autre calcul.

Tableau II.2b: Paramètres structuraux de l'alliage RhTi comparés aux résultats théoriques et expérimentaux.

II.5 Etude électronique

II.5.1 Structures de bandes

Les structures de bandes sont tracées suivant les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les figure II.7 a et b représentent les structures de bandes des phases cubique et tétragonale des matériaux NbRu et RhTi. Le caractère métallique est bien clair pour les matériaux, caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction.

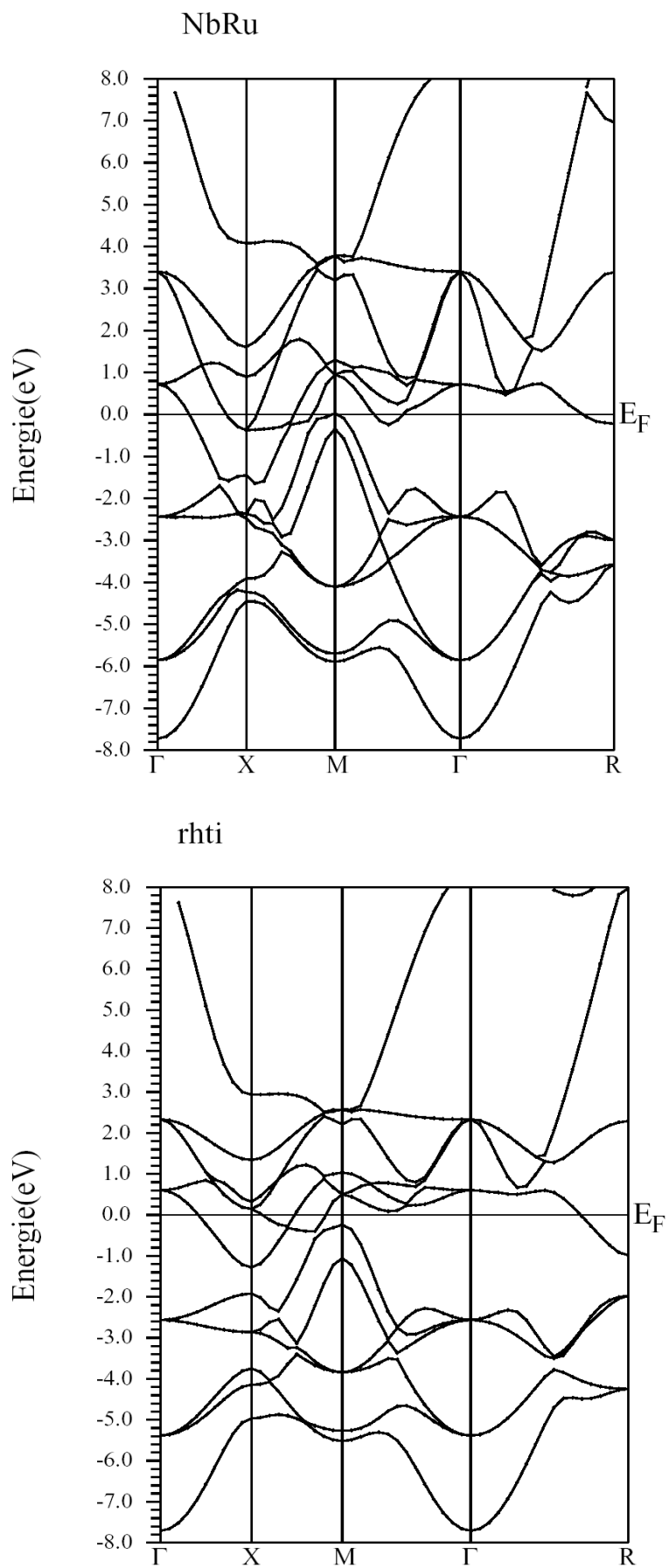


Figure II.7a: Structure de bandes des composés NbRu et RhTi dans la phase CsCl

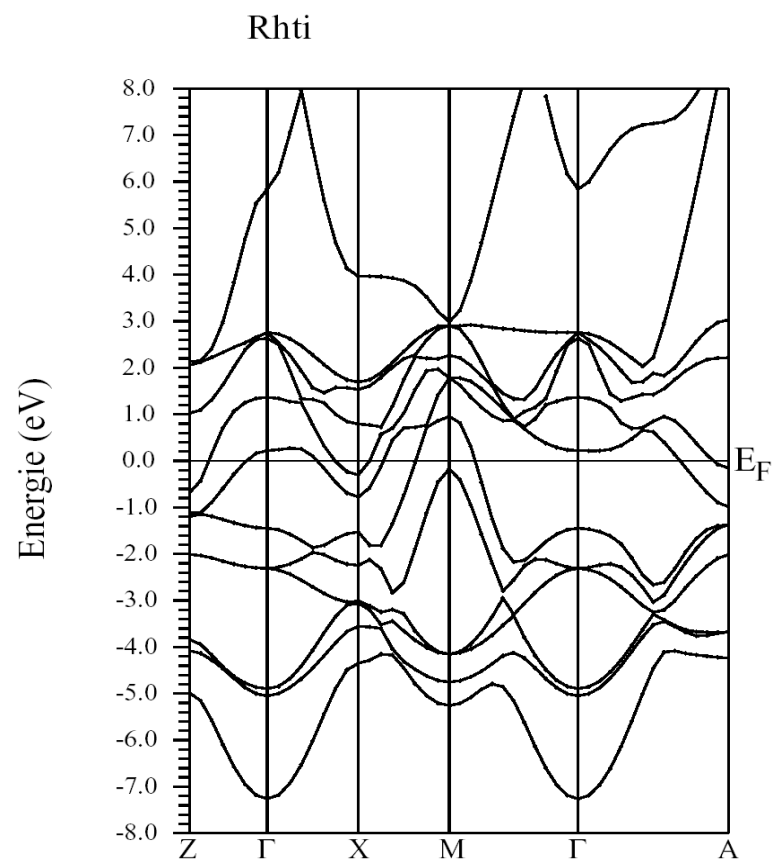
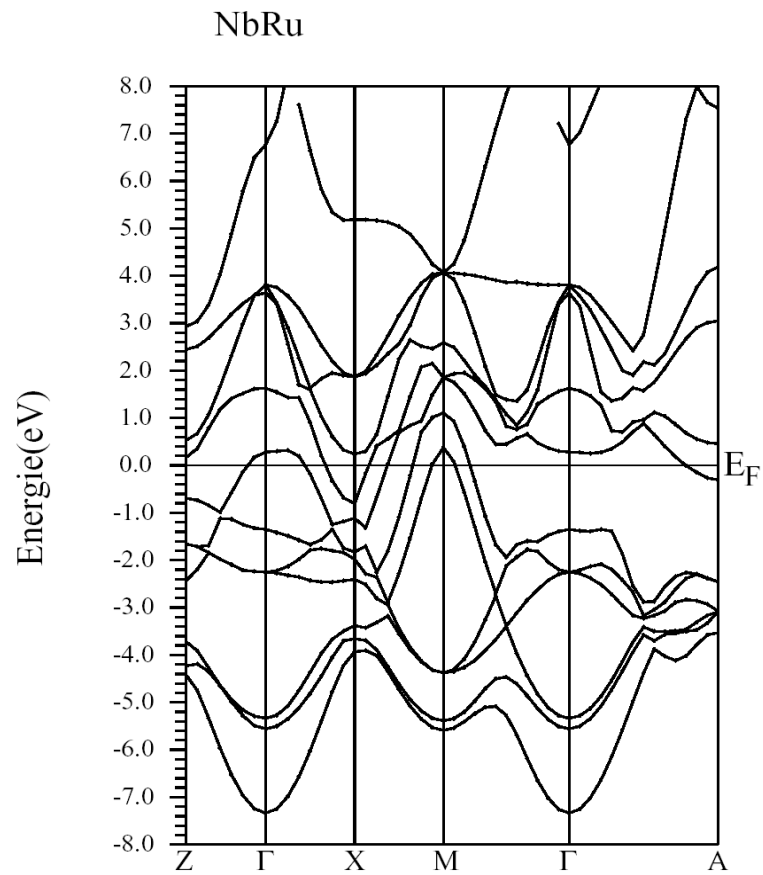


Figure II.7b: Structure de bandes des composés NbRu et RhTi dans la phase tétragonale.

II.5.2 Densités d'états

Les figures II.8a,b et II.9a,b représentent les densités d'états (DOS) totales et partielles calculées pour les composées NbRu et RhTi dans les phases β et β' .

On remarque que la densité d'états de la phase β ressemble à celle d'un métal de structure cubique à base centrée [25], constitué de deux pics séparés par une énergie d'environ 1,8 eV de large. Le niveau de Fermi se trouve en dessous des pics d'énergie la plus élevée, qui sont la plupart du temps inoccupés. Dans le cas de la phase β' , la forme générale du DOS est similaire à celle de la phase β . Cela est compréhensible parce que la transformation de la phase β à β' implique seulement une légère déformation de structure, par contre les pics de la phase β' sont plus larges. Une autre caractéristique importante du DOS totale de la phase β' se situe dans le pic au-dessus du niveau de Fermi. Ce pic presque disparaît en comparaison avec le pic correspondant de la phase β .

Le DOS total au niveau de Fermi est une indication importante de la stabilité des alliages, une plus grande stabilité correspond à une faible valeur du DOS totale au niveau de Fermi [25]. En comparant les figures II.8a,b pour NbRu et II.9,b pour RhTi, on constate que la densité d'états totale au niveau de Fermi de la phase β' est inférieure à celle de la phase β . Ainsi, on peut conclure que la phase β' est plus stable que la phase β , ceci a été confirmé par l'expérience dans laquelle la phase β' a été observée à basse température [1].

Par ailleurs, on constate que, pour les deux phases et pour les deux matériaux, le DOS totale est principalement due aux états d (d-DOS), la contribution des états s et p est négligeable. Afin d'étudier davantage la stabilité de phase de la structure électronique, nous avons représenté sur les figures II.8 et II.9 les états d des atomes Nb, Ru, Rh et Ti des phases β et β' . On constate que le DOS total au-dessous du niveau de Fermi provient principalement des états d de Ru (Ti), et au-dessus il est principalement dû aux états d de Nb (Rh). De plus, il y a une intensité importante pour l'atome Ru (Ti) aux basses énergies, et pour l'atome Nb (Rh) aux énergies plus élevées, ce qui indique une hybridation entre les orbitales d des atomes Ru (Ti) et

Nb (Rh). De plus, nous constatons que la structure à double pic mentionné ci-dessus est produite par l'hybridation entre les états d des atomes Ru (Ti) et Nb (Rh). En comparant les différentes figures, on peut constater que le d-DOS de Ru (Ti) est considérablement réduit lors de la transformation de phase β - β' . Ceci indique que l'hybridation entre les états d de Ru (Ti) et Nb (Rh) de la phase β est plus faible que celle de la phase β' . Par conséquent, on peut conclure que l'hybridation est responsable de la stabilité de phase de ces matériaux.

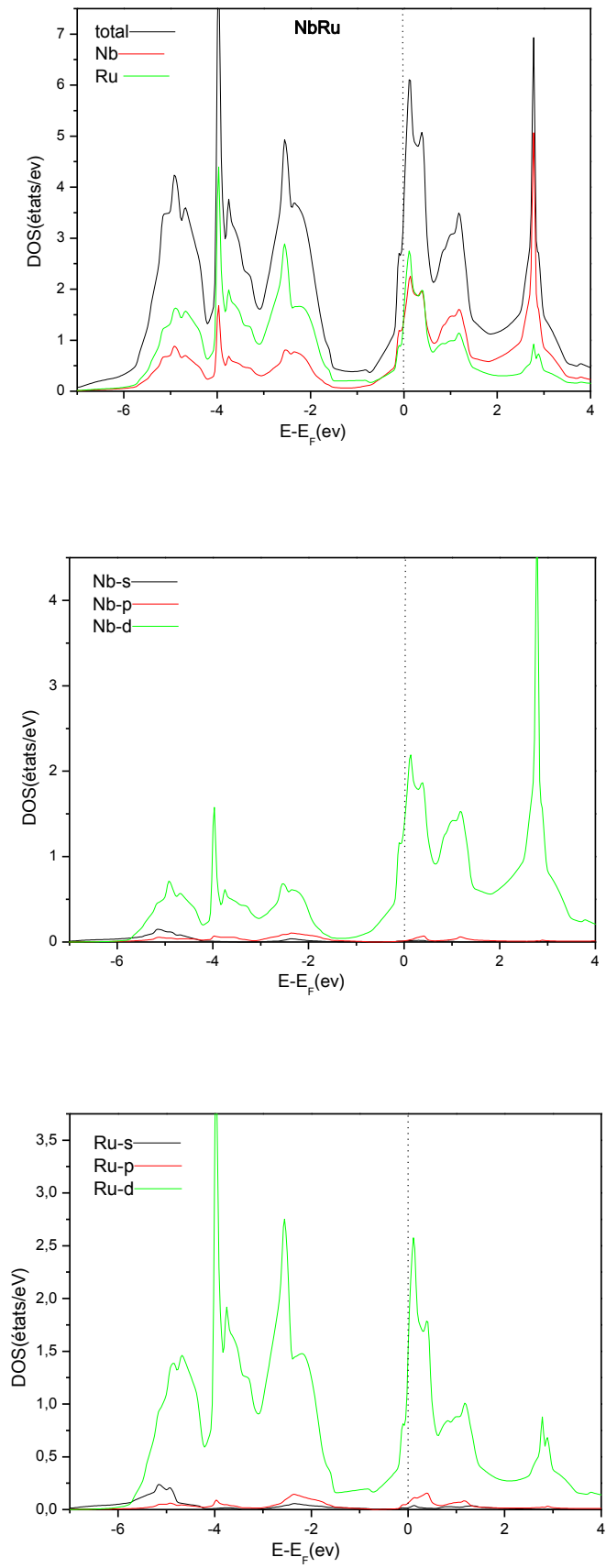


Figure II.8a : DOS totale et partielle du composé NbRu dans la phase β

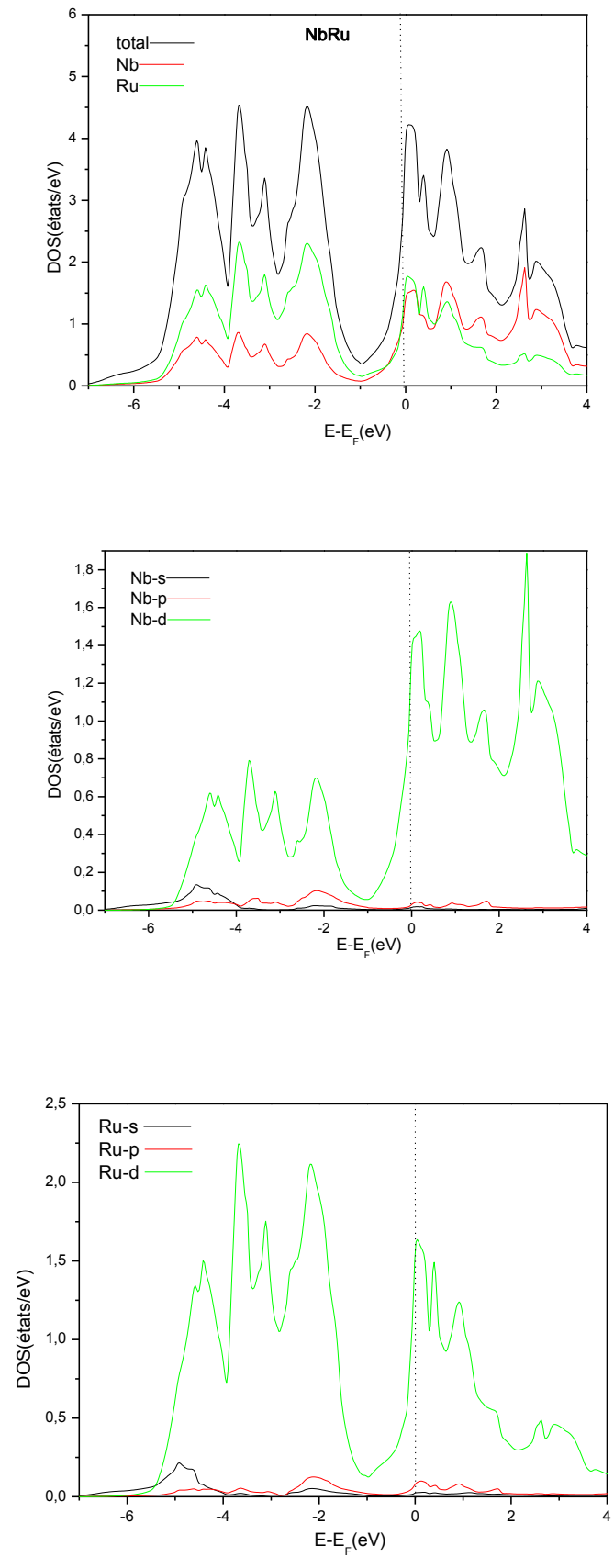


Figure II.8b : DOS totale et partielle du composé NbRu dans la phase β' .

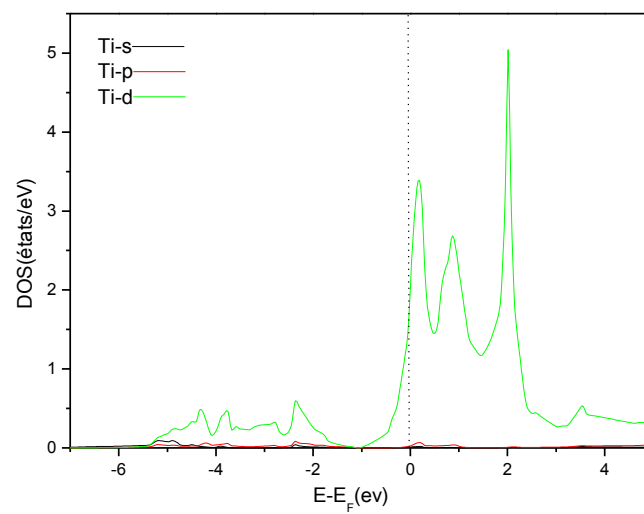
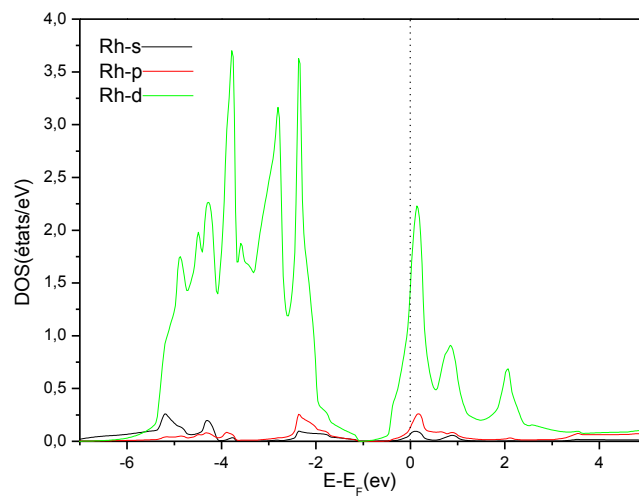
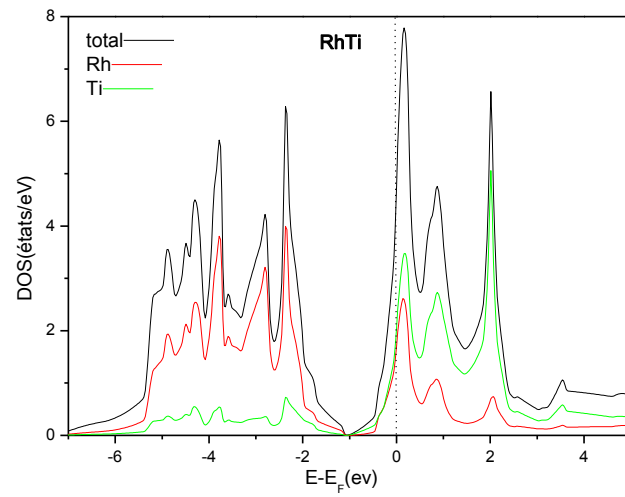


Figure II.9a : DOS totale et partielle du composé RhTi dans la phase β .

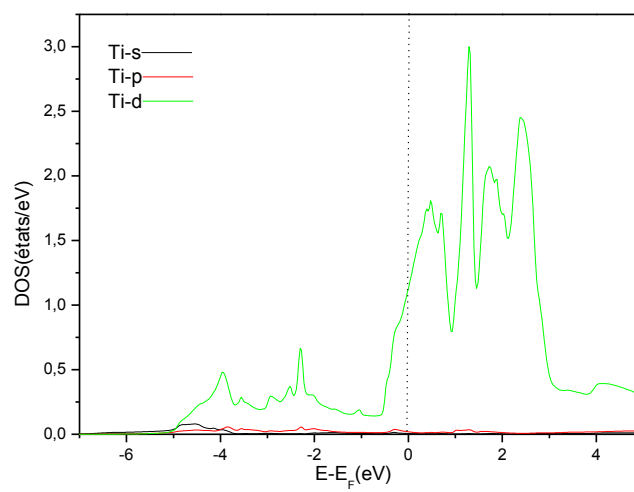
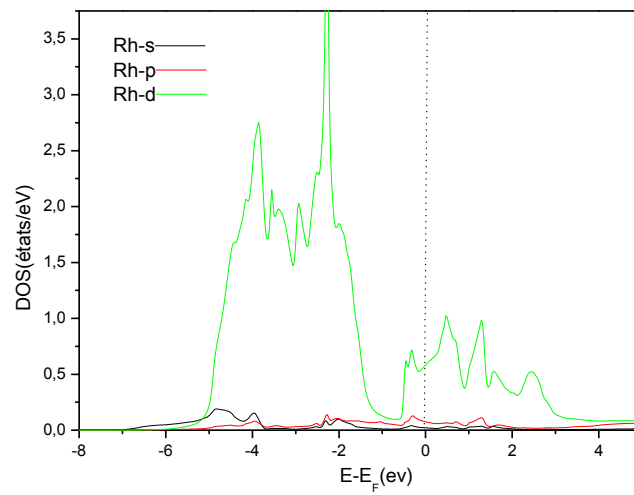
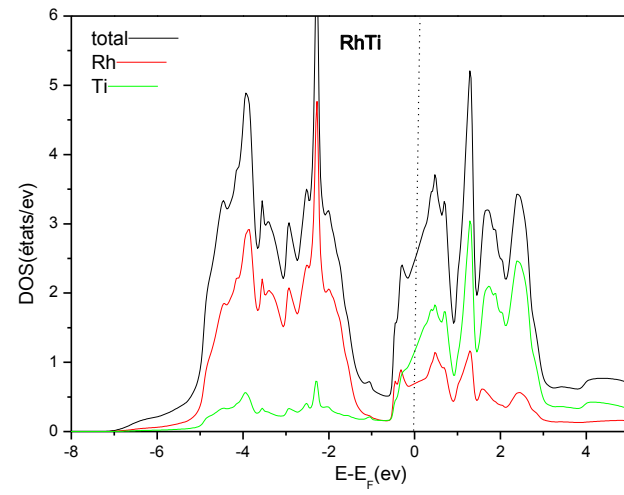


Figure II.9b : DOS totale et partielle du composé RhTi dans la phase β'

II.6 Stabilité de phase des composés NbRu et RhTi :

II.6.1 Propriétés élastiques :

L'élasticité des solides c'est la réponse des matériaux aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte [26]. Les forces sont décrites par des tenseurs des contraintes.

II.6.1.1 Tenseur de déformation :

Lorsque on applique une force extérieure sur un corps solide il e déforme (changement de forme et de volume). La position initiale (où aucune force n'est appliquée à l'objet), qui représente la position au repos de l'objet ,est prise comme référence pour la mesure de la déformation. Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis par la relation suivant [27]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

défini en fonction des déformations e_{ij} et e_{ji} par:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji})$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

II.6.1.2 Tenseur des contraintes :

La contrainte est la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur de contrainte noté σ , le tenseur des déformations est représenté par une matrice symétrique 3x3 donnée par :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

La figure II.10 représente les composantes du tenseur des contraintes tel que i est l'indice de direction de la force et j est la normale à la facette sur laquelle s'applique la force.

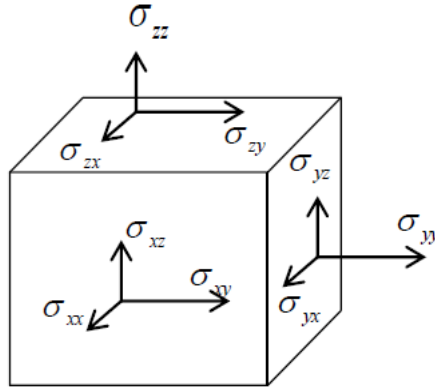


Figure II.10 : Composantes du tenseur des contraintes.

II.6.2 Loi de Hooke :

Lorsque un corps solide soumis à une contrainte se déforme, cette déformation est réversible et proportionnelle à la contrainte appliquée. Dans le cas général la loi de Hooke s'écrit [27] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Cette loi s'exprime par une matrice 6x6 :

$$\sigma_j = \sum_{i=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \end{bmatrix}$$

II.6.3 Stabilité mécanique :

La stabilité mécanique des composés intermétalliques traditionnels est conditionnée par des conditions élastiques suivantes [23].

$$C_{11}+2C_{12}>0 \quad \text{et} \quad C_{11}>0$$

$$C_{11}-C_{12}>0$$

$$C_{44}>0$$

Pour des cristaux cubiques il y a seulement trois constantes élastiques, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans la transformation martensitique le terme C' donné par $(C_{11}-C_{12})/2$ détermine la stabilité de la phase.

Pour étudier la relation entre le comportement de la transformation et des propriétés élastiques, nous avons calculé les constantes élastiques de la phase β des composés NbRu et RhTi. Le tableau II.3 regroupe les valeurs des constantes élastiques calculées comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Pour la phase β , on constate que la valeur calculée de C_{44} est beaucoup plus élevée que celle tirée à partir de l'expérience. La valeur expérimentale de C' est connue pour être faible, mais nos calculs donnent une valeur négative.

La différence entre les constantes élastiques calculées et expérimentales est due aux calculs effectués à 0 K alors que les valeurs expérimentales étant mesurées à 1373 K. Pour un matériau cubique, il est bien connu que B , C' et C_{44} doivent être positifs pour une structure stable mécaniquement. Cependant, la valeur calculée de C' est négative, indiquant ainsi l'instabilité de la phase cubique β par rapport aux distorsions tétraogonales.

A des températures bien au-dessus de la transformation de phase β - β' , à la fois C' et C_{44} sont positifs. Au zéro absolu seul C_{44} a une valeur non négative. Par conséquent, C' doit passer par zéro à la température de transformation de phase β - β' , alors que C_{44} devrait toujours être positif. Il est également bien connu que le module de cisaillement C' caractérise la stabilité du réseau sous déformation par cisaillement et est en relation

avec la déformation tétragonale. Par conséquent, nos calculs indiquent qu'en faisant tendre C' vers zéro on déclenche la transformation de phase β - β' .

Matériau		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'
NbRu	Phase β	186	274	96	-44
		119 ^a	282 ^a	66 ^a	-81.5 ^a
		207 ^b	191 ^b	39 ^b	8 ^b
RhTi	Phase β	102.88	243.29	101.49	-70.20

^b[1] :Expérimental , ^a Ref [25]

Tableau II.3 : Constantes élastiques des matériaux NbRu et RhTi dans la phases β .

Conclusion Générale

Dans ce travail, des calculs ab initio basés sur la DFT ont été entrepris en vue d'étudier les transitions structurales des composés NbRu et RhTi. Ces composés sont des alliages à mémoire de forme de type CsCl. Ils ont été étudiés en phase tétragonale, orthorhombique et monoclinique en configuration non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La stabilité des phases étudiées a été déterminée par le calcul des constantes élastiques.

Ces matériaux se transforment de la phase parent β à la phase martensitique β'' (phase monoclinique ou orthorhombique) avec une phase intermédiaire tétragonale appelée phase β' . Afin de comprendre la transformation martensitique, le travail a été centré sur la structure cristalline des phases parent et martensitique.

La variation de l'énergie en fonction du volume de ces matériaux dans les différentes phases, (CsCl, tétragonale, orthorhombique et monoclinique) nous a permis de déduire la phase la plus stable.

La structure cristalline de la phase β' a été obtenue par la déformation de la structure CsCl en faisant varier le rapport c/a . La variation de c/a a montré l'existence de deux minima locaux, à partir desquels la phase β est apparue défavorable en matière d'énergie par rapport à la phase tétragonale. Les résultats de nos calculs montrent que la valeur de c/a trouvée (1,12) pour la phase β' est très proche de la valeur expérimentale de 1,06.

A partir des densités d'états (DOS) totales et partielles calculées pour les composés NbRu et RhTi dans les phases β et β' on a remarqué que le DOS de la phase β ressemble à celle d'un métal de structure cubique à base centrée. On constate aussi que la densité d'états totale au niveau de Fermi de la phase β' est inférieure à celle de la phase β , une indication importante de la stabilité des alliages, une plus grande stabilité correspond à une faible valeur du DOS totale au niveau de Fermi. Ainsi, à partir du DOS, on a conclu que la phase β' est plus stable que la phase β , ceci a été confirmé par l'expérience dans laquelle la phase β' a été observée à basse température.

Afin d'étudier la relation entre le comportement de la transformation et des propriétés élastiques, nous avons calculé les constantes élastiques de la phase β de ces composés.

Cependant, la valeur calculée de C est négative, indiquant l'instabilité de la phase cubique β par rapport aux distorsions tétraogonales.

Références bibliographiques

- [1] S.M. Shapiro, G. Xu, G. Gu, J. Gardner, R.W. Fonda, *Phys. Rev. B* 73 (2006).
- [2] K. Otsuka, X. Ren, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005).
- [3] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and K. C. Weiley, *J. Appl. Phys.* 34, 1467 (1963).
- [4] C.M. Wayman, *Prog. Mater. Sci.* 36 (1992).
- [5] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [6] J. Beyer, J.H. Mulder, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 360 (1995).
- [7] T. W. Darling et al., *Philos. Mag. B* 82 (2002).
- [8] G.S. Firstov, J.V. Humbeeck, Y.N. Koval, *Mater. Sci. Eng. A* 378 (2004).
- [9] H.C. Donkersloot, J.H.N. Van Vucht, *J. Less-Common Met.* 20 (1970).
- [10] B. Das, E.A. Stern, D.S. Lieberman, *Acta Metall.* 24 (1976).
- [11] R.W. Fonda, H.N. Jones, R.A. Vandermeer, *Scripta Mater.* 39 (1998).
- [12] R.W. Fonda, H.N. Jones, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999).
- [13] S.E. Kulkova, D.V. Valujsky, J.S. Kim, G. Lee, Y.M. Koo, *Solid State Commun.* (2001).
- [14] G. Bihlmayer, R. Eibler, A. Neckel, *J. Phys. Condens. Mat.* 5 (1993).
- [15] S. Baidi, thèse de Magister Université de Batna, Algérie (2009).
- [16] Site internet: <http://www.nimesis.com> (consulté le 10-05-2016)
- [17] CH. Karine., thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie, France (2007).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *Wien2k*, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, édité par KarlHeinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche) (2001).
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* 77 (1996).
- [21] F. D. Murnaghan, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA*, 30 (1944).
- [22] K. Bhattacharya, *Microstructure of Martensite*, Oxford University Press, Oxford (2003).
- [23] A. A. Mousa, B. A. Hamad, and J.M. Khalifeh, Université de Jordanie (2009).
- [24] B.H.Chen, thèse de Doctorat, Université Iowa (1989).
- [25] C. Tan, W. Cai, X. Tian, *Scripta Materialia*, 56 (2007).
- [26] J. Calatayud, thèse de doctorat, Université de Montpellier, France (1992).
- [27] N. Lebga, thèse de Doctorat, Université de Sétif (2011).