

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique



MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en Génie Mécanique
Option Génie des matériaux

Thème

Élaboration d'un matériau Fe-Cr-Zr nanostructuré par
mécanosynthèse : étude de la stabilité de la
nanostructure.

Proposé et dirigé par :

M. NECHICHE Mustapha

Étudié par :

M. LOUNI Ahmed

Année: 2019-2020

Remerciements

Je remercie en premier lieu le Bon Dieu de m'avoir donné le courage d'aller au bout de mon objectif.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents et toute ma famille, qui grâce à leurs aides, mon travail a vu le jour.

*Je remercie profondément mon promoteur **M. NECHICHE Mustapha**, d'avoir accepté de diriger mon travail, par son soutien et ses conseils pertinents qui m'ont permis de travailler tranquillement.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements et reconnaissances à Mr **AMIROUCHE Saïfi** pour sa disponibilité et aide précieuse.
Je remercie les membres du jury qui me font l'honneur d'examiner mon travail.*

*Je remercie les membres des laboratoires de : l'université UMMTO,
Laboratoire Matériaux*

Je remercie mes camarades de promotion pour leur soutien.

*Mes sincères remerciements vont à tous mes enseignants.
Mes remerciements vont également à tous ceux et celles qui de, près ou de loin, m'ont porté aide et encouragement.*

Ahmed. LOUNI

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenue tout au

Long de mes études

A mes très chers frères et sœur ;

A tous les personnes que j'aime ;

A tout mes amis et mes collègues.

Sommaire

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

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I Généralités sur la métallurgie des poudres

I. 1. Introduction.....	4
I. 2. Méthodes d'élaboration des poudres.....	5
I.3. Caractéristiques des poudres métalliques	7
I.4. Procédés de mise en forme des poudres.....	9
I.4.1.Compression uniaxiale à froid.....	9
I.4.2.Pressage isostatique à froid (CIP)	11
I.4.3.Pressage isostatique à chaud (HIP)	11
I.5. Le frittage.....	11
I. 5. 1. Les différents types de frittage.....	12
I. 5. 2. Mécanismes de transport de matière	13
I.5. 3. Les différents stades de la densification.....	16
I.6. Les nanomatériaux	17
I.6.1. Introduction	17
I.6.2. Définitions.....	17
I.6.3. Classification des nanomatériaux.....	18
I.6.4. Technique d'élaboration des nanomatériaux.....	20
I.6.5. Propriétés des nanomatériaux.....	24
I.6.6. Domaine d'application des nanomatériaux	26
I.6.7. Risques des nanomatériaux sur la santé et impact environnemental.....	26

Chapitre II : Broyage à haute énergie, cas du système fer-chrome

II.1. Broyage à haute énergie.....	28
II.1.1. Introduction.....	28
II.1.2. Principe du broyage à haute énergie.....	29
II.1.3. Les différents types de broyeurs.....	30
II.1.4. Les paramètres du broyage.....	32
II.1.5. Les différents mélanges de poudre	36
II.2. Etude du système alliage métallique Fe-Cr.....	36
II.3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr.....	38
II.4. Elaboration des matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse.....	40
II.4.1. Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr.....	40
II.4.2. Influence de la température de recuits et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-Cr	41
II.4.3. Influence de l'ajout d'éléments stabilisant sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr.....	44
II.4.4. Influence de l'ajout de zirconium sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr (étude de système d'alliage Fe-Cr-Zr).....	44
II.4.4.1. Etude de système d'alliage Fe-Zr.....	45
II.4.4.2. Stabilité thermique et propriétés mécaniques des alliages Fe-Cr-Zr élaborés par mécanosynthèse.....	46

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre III Matières premières et procédures expérimentales

III.1. Matières premières	51
III.1.1. Morphologie des particules de poudres de départ	51
III.1.2. Analyse DRX des poudres de départ.....	53
III.2. Procédures d'élaboration.....	55
III.2.1. Paramètres de broyage.....	55

III.2.2.Procédures de broyage	55
III.2.3.Le broyage à haute énergie	57
III.3.Densification des poudres broyées	57
III.3.1.La compaction uniaxiale à froid	57
III.3.2.Frittage	58
III.4.Techniques de caractérisation	59
III.4.1.Microscopie électronique à balayage	60
III.4.2. La diffraction des rayons X	62
III.4.2.1.Principe de la diffraction des rayons X	63
III.4.2.2.Principe de fonctionnement	64
III.4.2.3.Méthodes d'analyse des profils de raies	65
III.4.2.4.Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale	67
III.4.1.5.Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction	69

Chapitre IV Résultats expérimentaux et discussions

IV.1.Evolution de la structure des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr en fonction de la durée de broyage	72
IV.1.1.Calcul du paramètre de maille	77
IV.1.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations.....	78
IV.2.Caractérisation structurale et microstructurale du mélange Fe-20%Cr-1%Zr après traitement de frittage	81
IV.2.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations.....	83
IV.3.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de procédé d'atomisation à l'eau et gaz.

Figure I.2 : Schéma du four tubulaire.

Figure I.3 : Les différentes étapes d'un cycle de compression à froid en matrice.

Figure I.4 : Ponts formés entre les particules au cours du frittage.

Figure I.5 : Différentes sources et chemins de diffusion au cours du frittage.

Figure I.6 : Evolution de la porosité au cours du frittage.

Figure I.7: Les différentes familles des matériaux nanostructurés.

Figure I.8: Classification des nanomatériaux selon Siegel.

Figure I.9: Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.

Figure I.10 : Schema illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gleiter (1989).

Figure I.11 :Schema illustrant les différents produits obtenus par la technique sol-gel.

Figure I.12 : Schéma illustrant le principe de la mécanosynthèse.

Figure II.1 : Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures.

Figure II.2 : Broyeur planétaire PULVERISSETTE 6 et l'action des billes pendant le processus.

Figure II.3 : Broyeur vibratoire type SPEX 8000.

Figure II.4 : Schéma d'un broyeur à attrition.

Figure II.5 : Diagramme de phase binaire Fe-Cr.

Figure II.6 : Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr.

Figure II.7 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min.

Figure II.8 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120min.

Figure II.9 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et frittés à 700°C pendant 5, 30 et 60min.

Figure II.10 : Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120 min.

Figure II.11 : Diagramme de phase binaire Fe-Zr.

Figure II.12 : Superposition des Diffractogrammes des compositions (Fe-7%Cr-X%Zr et Fe-15%Cr-X%Zr) avant frittage.

Figure II.13. superposition des Diffractogrammes des deux compositions (Fe-7%Cr-1%Zr et Fe-15%Cr-1%Zr) avant et après frittées pendant 1 heure à 600, 800, 1000 et 1200 C°.

Figure II.14. Variation de la taille des cristallites en fonction des températures de frittage des deux alliages en fonction de la teneur en Zr

Figure II.15. Variation des valeurs de la microdureté en fonction des températures de frittage des deux alliages en fonction de la teneur en Zr.

Figure III.1 : Micrographies MEB des poudres initiales (Fe, Cr, et Zr).

Figure III.2.a : Diffractogramme de poudres de fer.

Figure III.2.b : Diffractogramme de poudres de chrome.

Figure III.2.c : Diffractogramme de poudres de zirconium.

Figure III.3: Dispositif de mise sous argon.

Figure III.4 : Photographies de broyeur planétaire PULVERISSETTE 6 et la jarre utilisée.

Figure III.5: Mise en forme des poudres broyées par compactage

Figure III.6 : photographie du four de frittage

Figure III.7 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Figure III.8 : Schéma illustrant l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Figure III.9 : Famille de plans réticulaires de distance $d_{(hkl)}$ diffractant un faisceau de rayon X.

Figure III. 10 : Montage Bragg-Brentano.

Figure III.11 : Photographie du goniomètre du diffractomètre de marque Bruker-AXSD8

Figure III.12 : Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et largeur intégrale.

Figure III.13 : Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction

Figure IV.1 : Diffractogramme du mélange Fe20%Cr1%Zr non broyé

Figure IV.2.a : Micrographie MEB du mélange Fe20%Cr1%Zr non broyé

Figure IV.2.b : Micrographies MEB du mélange Fe-20%Cr-1%Zr broyés 1h et 3h

Figure IV.2.c : Micrographies MEB du mélange Fe-20%Cr-1%Zr broyé 6 et 10 heures

Figure IV.3 : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr-1%Zr

Figure IV.4. : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr-1%Zr non broyé et broyé 10 heures

Figure IV.5 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer avec la durée de broyage

Figure IV.6 : Evolution du paramètre de maille du fer en fonction de la durée de broyage.

Figure IV.7 : Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicium).

Figure IV.8 : Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe 20%Cr1%Zr en fonction du temps de broyage.

Figure IV.9 : Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr frittés.

Figure IV.10 : Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr broyé 10 h avant et après frittage.

Figure IV.11 : Évolution de la taille des cristallites avant et après frittage en fonction de temps de broyage.

Figure IV.12 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%ZR broyé (0, 1,3, 6, et 10 heures) et fritté à 1000°C.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La définition des nanomatériaux.

Tableau I.2 : Domaines d'applications par types de nanomatériaux

Tableau II.1 : Principales propriétés du fer et du chrome.

Tableau II.2 propriétés physique de zirconium.

Tableau III.1 : Données relatives aux poudres de Fe, Cr et Zr utilisées.

Tableau III.2 : Paramètres du broyage.

Tableau IV.1 : valeurs de θ , d_{hkl} , et a en fonction du temps de broyage pour le pic le plus intense (110) du fer.

Tableau IV.2 : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes durées de broyage.

Tableau IV.3 : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les échantillons fritté.

Tableau IV.4. Comparaison entre la taille des cristallites avant et après frittage.

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration par métallurgie des poudres (MDP) suscite un grand intérêt vu les avantages techniques et économiques que cette technique procure. De ce fait, la recherche dans le domaine de l'élaboration par métallurgie des poudres est très foisonnante et porte, entre autres, sur l'élaboration de matériaux nanocristallins à hautes performances mécaniques.

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux solides constitués de phases ou grains dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres. De ce fait, ils contiennent une fraction volumique très importante de joints de grains. Grâce à cette particularité, les propriétés mécaniques de ces matériaux sont très élevées étant donné que les joints de grains renferment la quasi-totalité des défauts cristallins, obstacles aux déplacements des dislocations. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont aussi remarquables et, dans beaucoup de cas, ajustables (propriétés chimiques, électriques, magnétiques et optiques) en contrôlant la taille, la morphologie et la distribution des entités nanométriques qui les composent.

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes : l'approche ascendante qui consiste à construire des structures atome par atome ou molécule par molécule ou agrégat par agrégat et l'approche descendante consistant à réduire la taille des entités constituant les matériaux microstructurés aux dimensions nanométriques. Parmi les techniques utilisant la première approche, on peut citer les procédés physiques tels que l'ablation laser, le dépôt-épitaxie, dépôt en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) et la pulvérisation cathodique ; et les procédés chimiques tels que le procédé sol-gel, la méthode hydrothermale et dépôt chimique.

Le broyage mécanique à haute énergie est défini comme étant un procédé de synthèse de poudres nanostructurés à partir d'un mélange de poudre de différents constituants. Il permet de synthétiser des phases organisées à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Ce processus a été décrit comme étant une succession de phénomènes de déformations-fragmentations et soudage répétitifs des fragments arrachés des particules de poudres jusqu'à aboutir à des cristallites de tailles nanométriques.

Les alliages Fe-Cr nanostructurés possèdent des propriétés mécaniques et physiques exceptionnelles grâce aux propriétés physico-chimiques des deux éléments Fe et Cr et aux tailles nanométriques des leurs cristallites. Leur élaboration est cependant délicate vu le grossissement des grains qui se produit lors du frittage à températures moyennes ou élevées. De nombreux travaux ont porté sur comment stabiliser la nanostructure même après frittage ; ce qui passe nécessairement par la minimisation du phénomène du grossissement de grains. Entre autres solutions proposées, l'ajout de faibles quantités d'éléments chimiques permettant la formation de précipités d'oxydes, d'intermétalliques ainsi que des carbures capables de freiner la diffusion et donc le grossissement de grains.

Notre travail porte sur l'élaboration d'un alliage nanostructuré Fe-20%Cr-1%Zr par broyage mécanique haute énergie (mécanosynthèse) en utilisant un broyeur planétaire Pulverisette 6. L'opération du broyage se déroule sous atmosphère d'argon pendant plusieurs durées : 1h, 3h, 6h, 10h. Dans le but d'étudier la stabilité de la nanostructure après frittage à haute température, les échantillons frittés à 1000°C, sous argon, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur la métallurgie des poudres à savoir les méthodes d'élaboration, de mise en forme et de densification, et en second lieu des généralités sur les nanomatériaux.
- Le second chapitre est un exposé des techniques d'élaboration par broyage mécanique, que nous mettons à profit dans notre travail (le broyage à haute énergie) suivi d'un aperçu général sur le système (Fe-Cr) et le système (Fe-Cr-Zr). Un résumé de l'état de l'art sur la synthèse par broyage à haute énergie des nanomatériaux à base du fer et du chrome et l'étude de leurs stabilités à haute température est exposé dans ce chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisés dans notre travail. Il s'agit notamment du protocole d'élaboration et des techniques de caractérisation (DRX et MEB) et de la description de la méthode de la largeur intégrale (utilisée pour le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations).

- Le quatrième et dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus ainsi qu'une perspective pour la suite de ce travail.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur la métallurgie des poudres

Chapitre I

Généralités sur la métallurgie des poudres

I. 1. Introduction

La métallurgie des poudres (MdP) est un ensemble de procédés technologiques permettant l'élaboration de poudres métalliques, céramiques ou composites et leur utilisation pour la réalisation de pièces mécaniques. Ces dernières peuvent avoir des formes complexes et sont souvent difficiles à obtenir par les procédés classiques de fabrication mécanique. Les procédés d'élaboration par métallurgie des poudres présentent un intérêt particulier en ce sens que la fusion totale des matières premières n'est pas nécessaire pour aboutir à un matériau dense. Ce qui fait de ces techniques la meilleure, voire l'unique, voie pour l'élaboration de certaines pièces mécaniques.

L'industrie de la métallurgie des poudres est une industrie sans cesse en essor depuis plus d'un siècle en raison des avantages techniques et économiques qu'elle procure. Un nombre de plus en plus croissant de pièces fabriquées par cette filière est destiné aux industries des secteurs de l'énergie nucléaire, de l'aéronautique, de l'automobile, du biomédical... qui la préfèrent aux procédés conventionnels de mise en forme des métaux comme l'usinage ou le moulage.

La métallurgie des poudres peut être caractérisée par les trois mots clés suivants : poudre, compression et température. Les différentes méthodes de fabrication sur laquelle elle repose permettent l'obtention de pièces poreuses ou non, de formes et de géométries complexes et de grandes précisions dimensionnelles, les techniques intervenantes successivement au cours de l'élaboration d'un composant peuvent se résumer de la façon suivante :

- Élaboration de la poudre ;
- Densification et mise en forme ;
- Traitement thermique (Frittage).

Chacune de ces étapes fait l'objet d'efforts de recherche dans le but d'être maîtrisées et optimisées.

I. 2. Méthodes d'élaboration des poudres

Les poudres métalliques ou céramiques, sont produites par diverses méthodes qu'on peut classer selon la nature du procédé de mis en œuvre : méthodes physiques, méthodes chimiques et méthodes mécaniques.

a. Les méthodes physiques

Les méthodes physiques se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisation. Le principe de ce procédé repose sur la pulvérisation d'un métal liquide, en fines gouttelettes, par un jet de fluide (eau, gaz, huile) à haute pression (Figure I.1). Le métal liquide coule depuis une enceinte chauffée à travers un trou de petit diamètre[1]. La taille et la morphologie des particules obtenues dépendent de la température du métal liquide, du temps de séjour du métal dans le volume compris entre la buse et l'espace refroidi (donc de la hauteur et du volume de l'enceinte). Il existe d'autres techniques telles que l'atomisation sous vide, l'atomisation électromagnétique et l'atomisation ultrasonique ...etc. Comparativement à certains autres procédés, l'eau comme fluide d'atomisation mène à la formation d'une couche d'oxyde en surface des particules. Ceci occasionne des étapes supplémentaires au procédé pour aboutir à la poudre finale. Le broyage et la réduction d'oxyde sont les principales étapes supplémentaires nécessaires, mais le gain économique effectué fait tout de même de l'atomisation à l'eau la technique la plus utilisée pour la fabrication de grandes quantités de poudre et à faible coût [2].

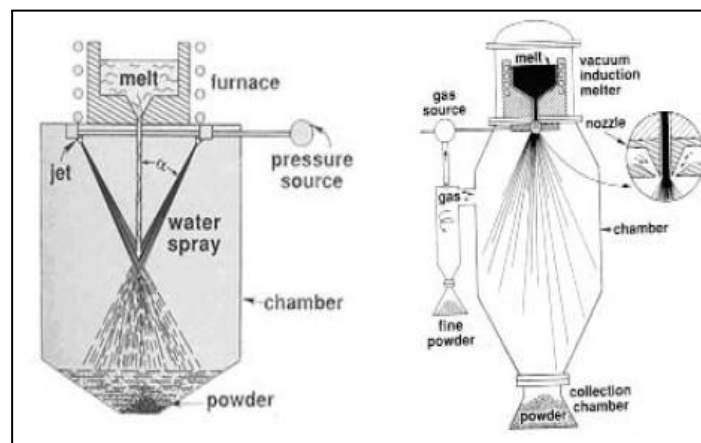


Figure I.1. Schéma de procédé d'atomisation à l'eau et à gaz.

b. Les méthodes chimiques

Parmi les méthodes chimiques, on distingue une diversité de techniques de préparation des poudres qui consistent à faire intervenir un réactant et un réactif chimiques. L'une des méthodes chimiques existantes pour l'élaboration des poudres métalliques est la réduction des oxydes. Elle consiste à faire broyer des oxydes métalliques, dans le but de les réduire en une poudre très fine afin de maximiser la surface spécifique de cette poudre et faciliter ainsi la réaction de réduction. Cette dernière se fait dans un four tubulaire (Figure I.2) à une température inférieure à la température de fusion du métal constituant en présence d'un agent réducteur tel que l'hydrogène ou le monoxyde du carbone. Cette technique, contrairement à d'autres techniques, nous permet de faire varier, dans une certaine mesure, la morphologie et la granulométrie de la poudre obtenue et aussi fabriquer de grande quantité avec un haut degré de pureté.

Il existe d'autres méthodes tels que l'électrolyse et les méthodes basées sur la réduction à partir d'un réactant liquide (l'élimination du solvant, la précipitation, le procédé sol-gel)[3].

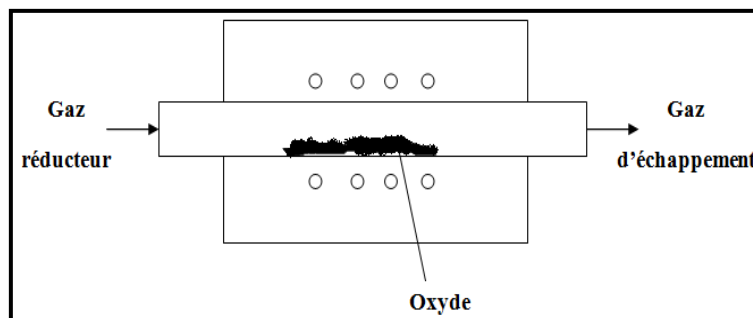


Figure I.2. Schéma du four tubulaire.

c. Les méthodes mécaniques :

Du point de vue mécanique, les techniques couramment utilisées sont celles du broyage mécanique et de la mécanosynthèse.

- **Le broyage mécanique**

Le broyage est une opération qui consiste à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité. Cette technique est basée sur la fragmentation des particules par chocs successifs à haute fréquence. Plusieurs phénomènes se produisent dans ce processus : les déformations élastiques puis

plastiques, la fracturation, la déformation et le soudage à froid. Pour les matériaux fragiles, le premier phénomène prime avec un peu de déformation tandis que pour les matériaux ductiles les trois phénomènes (la fracturation, la déformation et le soudage à froid des particules) sont présents. La morphologie et la granulométrie des particules obtenues dépendent des conditions opératoires de broyage (quantité et taille des billes de broyage, type de broyeur utilisé, fréquence de broyage) ainsi que les propriétés physiques et chimiques du matériau ainsi que le milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide). Les appareils utilisés sont essentiellement des broyeurs à mâchoires, à marteaux, à billes... dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire permettant la fracturation des poudres par chocs violents [4].

- **La mécanosynthèse**

La mécanosynthèse qui est fondamentalement un procédé de broyage à haute énergie est une technique utilisée depuis de nombreuses années pour synthétiser des matériaux tels que des intermétalliques et des céramiques. Elle permet aussi la réduction de la taille des particules et des cristallites (obtention de poudres fines et de particules nanostructurées). C'est un procédé de synthèse par co-broyage à haute énergie, généralement à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou alliés. La principale application de cette technique consiste en l'élaboration de matériaux nanocristallins, constitués de particules micrométriques à grains nanométriques [5].

I.3. Caractéristiques des poudres métalliques

La poudre est un ensemble de particules de faibles tailles allant du millimètre au nanomètre et de morphologie donnée. L'élaboration de pièces de qualité désirée nécessite la connaissance préalable des propriétés intrinsèques de la poudre. Celles-ci sont essentiellement la nature chimique de la poudre, la distribution des tailles des particules et leur morphologie.

La distribution de taille des particules, c'est-à-dire la répartition granulométrique, influe sur l'écoulement de la poudre, sa réactivité chimique, ses propriétés mécaniques, les échanges de chaleur avec le milieu environnant et la porosité dans le matériau final élaboré. La répartition granulométrique de la poudre renseigne aussi sur son comportement lors du processus de frittage. Ainsi, pour une poudre de nature chimique donnée, le frittage d'une poudre fine nécessite moins de temps que pour une poudre grossière. Pour une même durée de

frittage, la température de traitement est moindre dans le cas d'une poudre fine. Ces deux résultats s'expliquent par le fait qu'une poudre fine présente une surface spécifique élevée qui fait que les surfaces d'échange de matière deviennent importantes, donc les forces motrices de frittage (en surface) favorisées [6].

Comme cité précédemment, la morphologie des particules est liée au mode d'élaboration de la poudre. Lors de l'élaboration, les particules ont tendance à s'agglomérer et former des groupements faiblement liés (agglomérats) ou fortement liés (agrégats). Suite à ces agglomérations les particules se comportent de différentes manières lors du processus de frittage conduisant ainsi à des retraits volumiques plus ou moins variés. Ce qui influe considérablement sur l'étape de consolidation ainsi que la microstructure du produit final [7].

La fraction volumique des pores (porosité) et la masse volumique ainsi que la densité sont des caractéristiques importantes du matériau.

- La masse totale m : Cette masse correspond à celle de la fraction solide considérée du milieu granulaire. Les pores contiennent du gaz (par exemple l'air ambiant) ; la masse de gaz correspondante est négligée lors d'une opération de pesée.
- Le volume total de la poudre V : Ce volume est calculé à partir des frontières qui circonscrivent l'espace occupé par l'ensemble des grains considéré.
- Le volume de la partie solide V_s : C'est la somme des volumes occupé par chaque grain de poudre, à laquelle il faut adjoindre le volume occupé par un éventuel adjuvant.
- Le Volume des vides V_v : $V_v = V - V_s$. Volume des pores, c'est à dire le volume occupé par l'air ambiant.
- La porosité de la poudre: V_v / V . Cette fraction exprime la proportion volumique occupée par les pores à l'intérieur du volume V

- L'indice des vides : $e = V_v / V_s$. Cette fraction exprime la proportion du volume occupé par les pores au volume occupé par de la matière. Cette valeur, généralement inférieure à 1, est nulle lorsque le matériau est qualifié de complètement dense.
- La masse volumique : est le rapport de la masse de la poudre avec son volume : $\rho = m/v$ où m représente la masse de la poudre et v le volume occupé par la poudre. Elle peut être vraie ou théorique.
- La masse volumique apparente : $\rho_a = m/v$.
- La masse volumique théorique : $\rho_T = M_m / V_m$ Où M_m : masse de la maille et V_m volume de la maille.
- La densité relative : est le rapport de la densité apparente à la densité théorique :
 $d_r = d_a / d_T$.

I.4. Procédés de mise en forme des poudres

Au cours des dernières décennies, les procédés de mise en forme de pièces à partir de poudres métalliques ont connu une importante évolution et une utilisation accrue dans plusieurs secteurs industriels tels que l'automobile, l'aérospatial, l'énergie... L'un des intérêts majeurs de ces procédés est de pouvoir obtenir des pièces de formes assez complexes et qui sont utilisables dès que l'opération de frittage est achevée.

I.4.1. Compression uniaxiale à froid

La compression à froid (Figure I.3) se compose de trois phases principales : le remplissage, la compression et finalement l'éjection de la pièce [8].

a. Le remplissage : Lors du remplissage la poudre est acheminée au sein d'une matrice dans laquelle coulisent deux pistons (poinçons) de compression, puis arasée à l'aide d'un sabot.

b. La compression : Pendant la phase de compression les différents poinçons se rapprochent. Au début de cette phase, la poudre peut s'écouler et les particules se réarrangent assez librement. Au cours du temps, ces réarrangements deviennent plus difficiles, mais la densification continue jusqu'à ce que les porosités entre les particules deviennent très petites.

c. L'éjection : La dernière phase du procédé est l'éjection de la pièce de la matrice qui consiste à appliquer un effort axial dans le sens inverse à la compression afin d'éjecter la pièce dans le moule. Cette phase est également délicate parce que le relâchement des efforts latéraux peut générer des fissures.

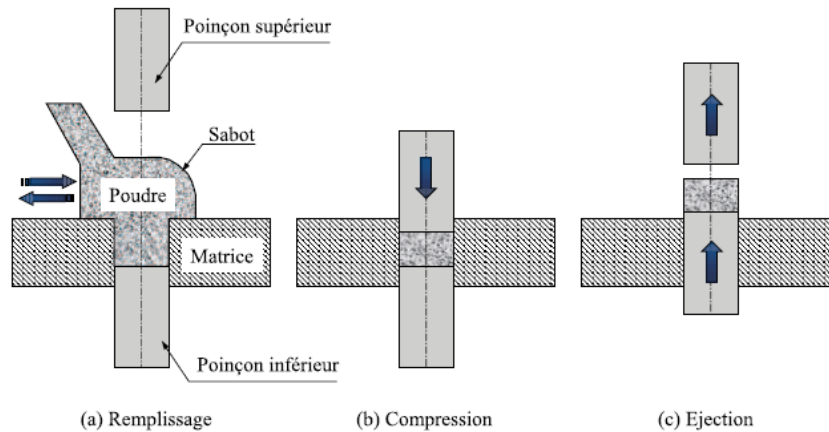


Figure I.3. Les différentes étapes d'un cycle de compression à froid en matrice [8].

La densification des poudres industrielles est caractérisée par la densité relative qui est le ratio entre la densité apparente et la densité théorique du matériau dense. La valeur de la densité relative est alors inférieure ou égale à l'unité. Pendant la phase de compression, la poudre se densifie suivant les deux mécanismes suivants [9] :

- **Réarrangement**

Durant les premiers instants de la compression, les particules de poudre ont tendance à se déplacer les unes par rapport aux autres pour former un volume plus compact. Cette étape est influencée surtout par la morphologie des particules et le frottement. Le réarrangement est facilité par la présence de particules aux formes arrondies. Parallèlement, les déplacements et la réorganisation des particules sont limités par le frottement (plus le frottement est faible, plus le réarrangement est facile) qui est toutefois réduit par l'utilisation d'un lubrifiant.

- **Déformations élastiques et plastiques des particules**

Au cours de la phase de compression, les contraintes appliquées deviennent importantes, les particules subissent des déformations élastiques et plastiques importantes engendrant la densification du massif de poudre. La déformation des particules permet leur rapprochement, entraînant une augmentation du nombre de contacts et des surfaces de contact. L'aptitude des particules à se déformer plastiquement va permettre leur indentation

mutuelle et leur enchevêtrement, entraînant une diminution de la porosité, à haute pression, ces déformations vont jusqu'à écoulement du métal vers les zones libres (pores) ainsi qu'à des ruptures-fragmentations des particules de poudres métalliques.

I.4.2. Pressage isostatique à froid

Le pressage isostatique à froid, dont les sollicitations sont purement mécaniques, et qui s'effectue à température ambiante consiste à immerger un conteneur souple et étanche rempli de poudre dans un liquide, habituellement de l'huile, qui est comprimée à une haute pression. La poudre est alors rendue compacte grâce aux efforts de compression, approximativement de même valeur, dans toutes les directions de l'espace (isostatique), transférée à la poudre au travers des parois du moule élastique. Ceci conduit à une bonne uniformité de la densité de la pièce. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces de révolution de taille importante à partir de poudres faiblement compressibles [10].

I.4.3. Pressage isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP) est une méthode utilisée pour élaborer des poudres difficilement compressibles (carbure, céramiques techniques...), des matériaux nanocristallins, des matériaux à grains ultra fins et pour la synthèse de nouveaux matériaux [11]. Son principe consiste à placer de la poudre dans un conteneur, sous vide, sur lequel est appliquée, en même temps, un cycle de compression et de chauffage. La compression se fait de manière isostatique suivant un cycle pression-température en fonction du temps adapté au type d'échantillon et du conteneur dans lequel il est encapsulé. La compression est assurée par un gaz (généralement de l'argon) envoyé sous pression dans l'enceinte du four. Celle-ci est portée à une température de frittage suivant le cycle (P, T, t) ci-mentionné. Les pièces ainsi obtenues présentent des propriétés physiques et mécaniques isotropes et une porosité souvent négligeable. Cette technique est utilisée pour élaborer les céramiques techniques, les superalliages à base de nickel, et les composites à matrice métallique [6].

I.5. Le frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé par traitement thermique qui ne provoque pas la fusion de l'ensemble. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport

atomique des constituants (interdiffusion et formation de ponts de raccordement entre particules). L'origine thermodynamique du transport de matière est régit par la minimisation de l'énergie globale du système par la création d'interface solide/solide en lieu et place d'interfaces solide/gaz dont les énergies sont généralement plus importantes [12]. La réduction de l'énergie libre de système suite à la disparition des interfaces solide-gaz est régie par la relation

$$\Delta G = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SG} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS}$$

où ΔG est la variation d'énergie libre du système, γ_{SV} , γ_{SS} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain), ΔA_{SG} et ΔA_{SS} sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage [13].

I. 5. 1. Les différents types de frittage

D'un point de vue technologique, deux types de frittage sont généralement distingués : le frittage naturel qui s'effectue en l'absence d'efforts mécaniques exercés sur le compacté de poudre et le frittage sous charge qui s'opère en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage (compression uniaxiale ou isostatique à chaud). Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité maximale.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux autres types de frittage, le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. S'il n'y a pas formation de nouveaux composés à la fin du frittage, on parle de frittage non réactif. Dans le cas contraire (cas où le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau matériau et d'autre part de le densifier), on parle alors de frittage réactif [12].

a. Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, tous les constituants demeurent à l'état solide pendant tout le traitement thermique. Il peut être utilisé pour un système mono ou polyphasé. Le phénomène de frittage s'opère par diffusion de matière à l'état solide grâce à l'activation thermique du phénomène de diffusion. L'étude du frittage en phase solide repose sur des concepts bien connus exigeant la maîtrise des paramètres liés à la poudre et qui influent sur le processus et les propriétés du produit final [12]. Dans l'industrie, ce mode de frittage est

particulièrement utilisé pour la fabrication de pièces dont les propriétés d'usage exigent une grande pureté des joints de grains.

b. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide fait intervenir la fusion d'au moins l'un des constituants initiaux. La quantité de liquide peut être permanente et persiste pendant toute l'opération de frittage ou non permanente (transitoire) et tend à disparaître au cours du processus, on est donc en présence d'un mélange de poudres ayant au moins deux constituants différenciés par leurs températures de fusion. Par conséquent, ce type de frittage se fait à une température comprise entre le plus haut et le plus bas des points de fusion des constituants des poudres à fritter[14]. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité. Lors du frittage en phase liquide, trois stades sont observés :

- Réarrangement des particules ;
- Dissolution-précipitation ;
- Coalescence des grains.

I. 5. 2. Mécanismes de transport de matière

L'évolution de la microstructure des particules au cours du frittage est due aux mécanismes de transport de la matière opérant dans un compact granulaire [15]. Ces phénomènes de transport de matière entraînent, dès les premiers instants du frittage la formation des ponts entre les particules en contact, comme observé sur la figure I.4. L'évolution des ponts de raccordement peut entraîner l'élimination de porosités entre les particules, ce qui conduit à une densification du compact.

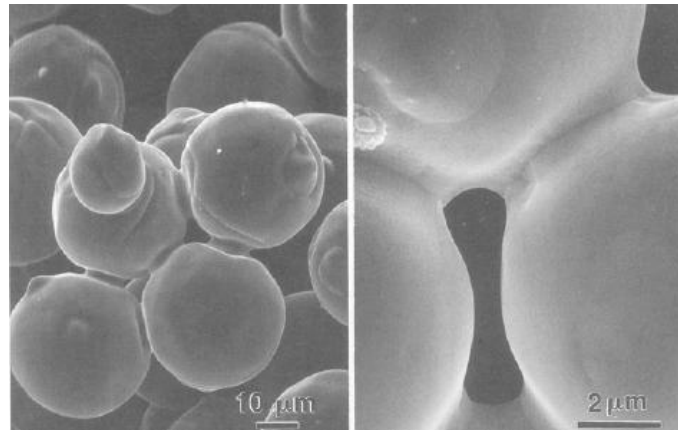


Figure I.4. Ponts formés entre les particules au cours du frittage [16].

Ces mécanismes peuvent donc être classés en deux catégories : ceux qui entraînent une simple consolidation entre les grains, (mécanismes sans retrait) et ceux qui conduisent à un rapprochement des centres des particules donc à une densification de l'empilement granulaire (mécanismes avec retrait).

a. Les mécanismes avec retrait

Ce sont les mécanismes de transport dont la matière provient de l'intérieur des grains aboutissent non seulement à la croissance des ponts entre les grains mais aussi au rapprochement des centres des particules. Ces mécanismes interviennent généralement à hautes températures (Figure I.5).

- **La diffusion aux joints de grains**

La diffusion aux joints de grains est très importante pour la densification de la plupart des matériaux, Le flux de matière responsable de cette diffusion provient des joints de grains et se dépose aux points triples (lignes triples en 3D) formés entre les particules et le gaz, le transport de matière par ce chemin se réalise avec une énergie d'activation se situant généralement entre celles de la diffusion en surface et de la diffusion en volume [16]. Son impact dépend néanmoins de la taille des grains ou de la densité de joints de grains.

- **La diffusion en volume**

La diffusion en volume conduit au retrait et à la densification du compact de poudre et implique le transport de matière à travers les particules, cette matière se dépose ensuite dans

le pont formé par ces particules. La température, la pression et la composition chimique sont des facteurs dominants qui influencent ce mécanisme de diffusion.

- **L'écoulement plastique**

Il correspond aux déplacements des dislocations, interagissant avec les lacunes pour améliorer les transports de matière au cours du frittage. Ces déplacements de dislocations sont favorisés par l'annihilation des lacunes.

b. Les mécanismes sans retrait

Ce sont les mécanismes de transport dont la matière est transférée à partir de la surface des grains qui n'entraînent pas le rapprochement des particules mais uniquement une croissance des ponts. La diffusion en surface et l'évaporation-condensation sont les mécanismes les plus importants dans ce cas de frittage, contrôlé par des mécanismes de transport superficiel.

- **La diffusion superficielle**

Elle provient des déplacements des défauts surfaciques des solides cristallins, elle est prépondérante pour le frittage à basse température de la plupart des matériaux. Son énergie d'activation est généralement plus faible que celle des autres mécanismes de transport de la matière. La diffusion en surface ralentit quand les défauts surfaciques du solide sont annihilés ou après la diminution de la surface spécifique [16].

- **Evaporation-condensation**

Ce processus intervient davantage dans le frittage des matériaux peu stables thermiquement ; dans la plupart des cas, il est négligeable. Il commence par une évaporation d'atomes à la surface des grains, puis un transport de ces atomes à travers les pores suivi d'une condensation à la surface des ponts.

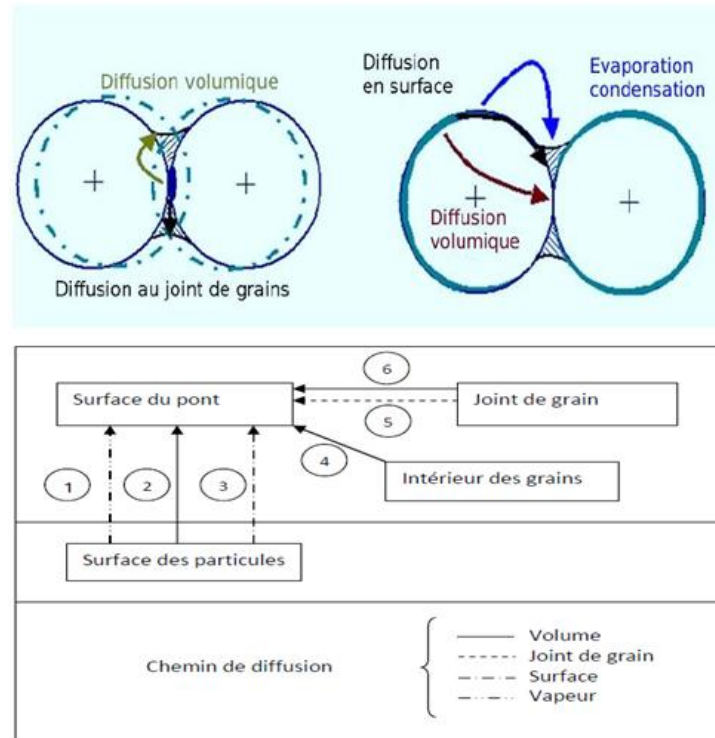


Figure II.5. Différentes sources et chemins de diffusion au cours du frittage (1) Processus d'évaporation-condensation, (2) diffusion en volume, (3) diffusion superficielle, (4) déformations plastiques du matériau, (5) (6) diffusion aux joints de grains,

I.5. 3. Les différents stades de la densification

Trois différents stades peuvent être distingués pendant la densification dans le cas d'un frittage isotherme, l'évolution dans le temps de la densité relative peut être représentée par la Figure I.6.

- **Stade initial (formation des ponts)**

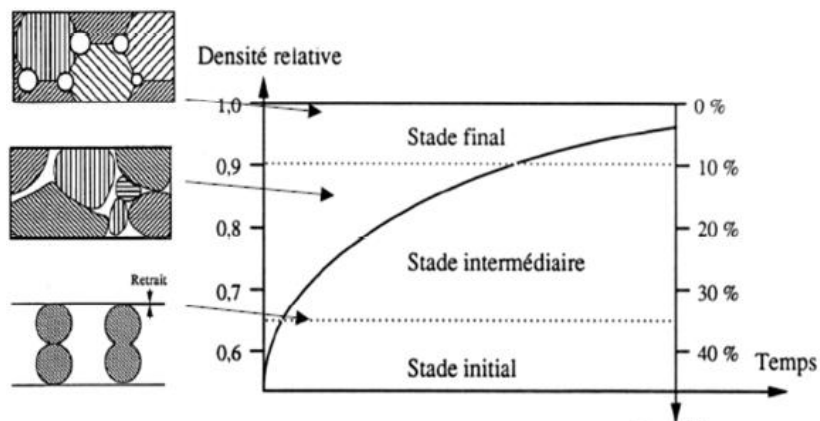
Cette première étape est caractérisée par l'apparition de ponts entre les grains qui est due à une simple diffusion réciproque des atomes au voisinage immédiat des particules en contact. Le compact de poudre a une densité relative faible, de l'ordre de 50% à 60%.

- **Stade intermédiaire (Élimination de la porosité ouverte)**

Cette étape constitue la plus grande partie du processus de densification. Elle correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte et s'accompagne d'une densification importante. Elle entraîne la création de pores emprisonnés dans le solide (porosité fermée).

- **Stade final (Elimination de la porosité fermée)**

Cette dernière étape confère au matériau sa microstructure. Il conduit dans le meilleur des cas à l'élimination complète de la porosité fermée. La densité relative est en général entre 90% et 99% (proche de la densité théorique). La porosité fermée s'élimine par diffusion des lacunes, en sens inverse à celui de la diffusion des atomes.



I.6. Les nanomatériaux

I.6.1. Introduction

Les nanomatériaux connaissent un grand intérêt scientifique et technologique, en raison de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques remarquables et qui sont loin de celles des matériaux massifs de composition chimique équivalente. L'étude de ces matériaux a démontré qu'il est possible d'ajuster leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités nanométriques qui les composent. Les progrès enregistrés dans l'étude des nanostructures résultent, à la fois, de la maîtrise des méthodes de synthèse et de la performance des moyens d'observation à l'échelle nanométrique, voire de structure cristalline [18, 19]. L'élaboration des nanomatériaux est aujourd'hui en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive depuis déjà trois décennies. Elle permet, la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en

volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, on arrive, par exemple, à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques.

I.6.2. Définitions

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm). C'est un nouveau type de matériaux qui peut être obtenu par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations,... etc. Certaines propriétés y sont amplifiées alors qu'elles étaient négligeables aux échelles supérieures. Les nanostructures permettent de créer des matériaux, dispositifs et systèmes ayant des propriétés et des fonctions fondamentalement nouvelles. On peut distinguer nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules micrométriques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice (voir le tableau I.1 et la figure I.7).

Tableau I.1 : La définition des nanomatériaux [20].

Type de nanomatériaux	Définition
Les nanomatériaux	Un nanomatériau est composé de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.
Les nano-objets	Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Ils sont utilisés soit en tant que tels soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits: <ul style="list-style-type: none"> •Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés, •Les matériaux nanostructurés en surface, •Les matériaux nanostructurés en volume.
Les matériaux nanorenforcés	Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nanocomposites en sont un bon exemple.
Les matériaux nanostructurés en surface	Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).
Les matériaux nanostructurés en volume	Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

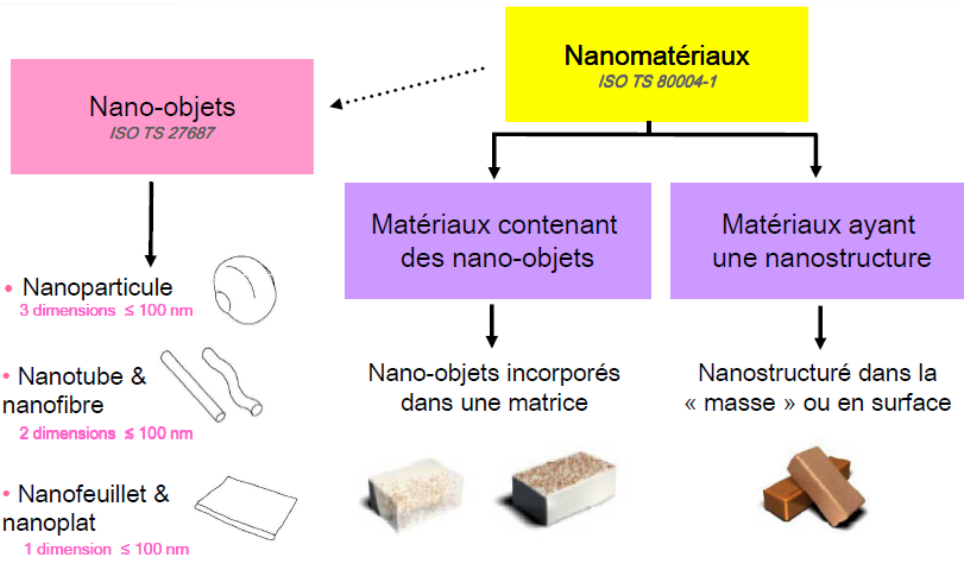


Figure I.7. Les différentes familles des matériaux nanostructurés [21].

I.6.3. Classification des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères, la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté sur la Figure I.8 la classification proposée par Siegel en 1993 [22] :

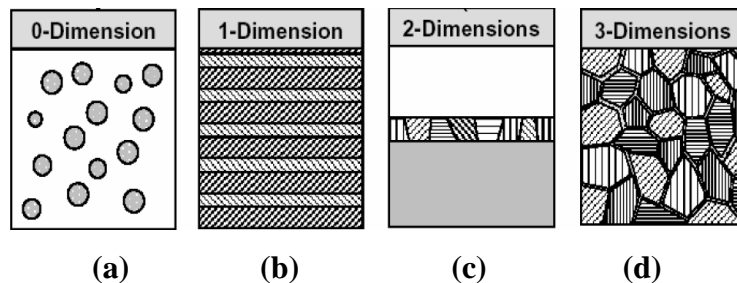


Figure I.8. Classification des nanomatériaux selon Siegel: (a) nanoparticules ou amas d'atomes, (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique, (c) couches simples nanostructurées et (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D.

- **Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle**

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 104 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi les clusters sont stables thermodynamiquement et

fournissent un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases. Il convient de signaler que leur composition et leur état de surface sont étroitement liés aux conditions d'élaboration.

- **Les couches multiples et les couches simples nanostructurés d'une ou deux dimensions**

Un matériau nanostructuré à une dimension (1D) est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2D est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Notons qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface. Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

- **Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels**

Ce sont des matériaux sous forme compacte (nanocomposites) composée de grains nano ou polyphasés dont la taille est proche de 50nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de grains, de joints de grains et lignes triples. La matrice n'est généralement pas à l'échelle nanométrique mais elle contient des particules nanométriques à l'intérieure. Le composite est de type intragranulaire ; mais les particules se situent dans la zone de joints de grains, le nanomatériau obtenu est de type intergranulaire. Parfois, la matrice contient à la fois des particules intra et intergranulaire et le composite est de type nanocomposite mixte.

I.6.4. Technique d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différentes (Figure I.9). Il convient ainsi de différencier la méthode dite ascendante (en anglais *bottom-up*) de la méthode dite descendante (en anglais *top-down*). L'approche ascendante vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de

façon précise, contrôlée et exponentielle permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. Par contre, l'approche descendante est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructurés) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets.

L'approche *bottom-up* semble, néanmoins, plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche *top-down* permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. L'approche ascendante fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol-gel, pyrolyse laser, micro-ondes, etc.) alors que l'approche descendante induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques (mécanosynthèse, forte déformation par torsion, etc.)[23].

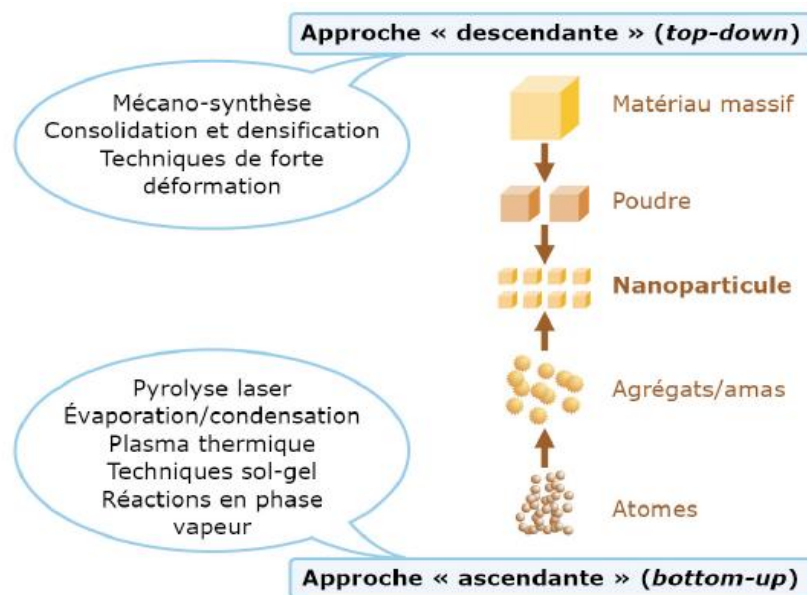


Figure I.9: Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [23].

a. La voie physique:

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (ablation laser, dépôt épitaxie, PVD...) ou par bombardement (pulvérisation cathodique...). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz inerte et le matériau est collecté

sur une paroi froide. La figure I.10 montre la technique de condensation par gaz inerte proposée par Gleiter en 1989 [24]. Cette méthode présente quelques inconvénients, notamment l'introduction de gaz inerte et d'autres gaz résiduels tels que l'oxygène et l'hydrogène dans le matériau final.

On peut également réaliser des couches minces d'épaisseur nanométrique par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou encore l'obtention des nanotubes de carbone par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique.

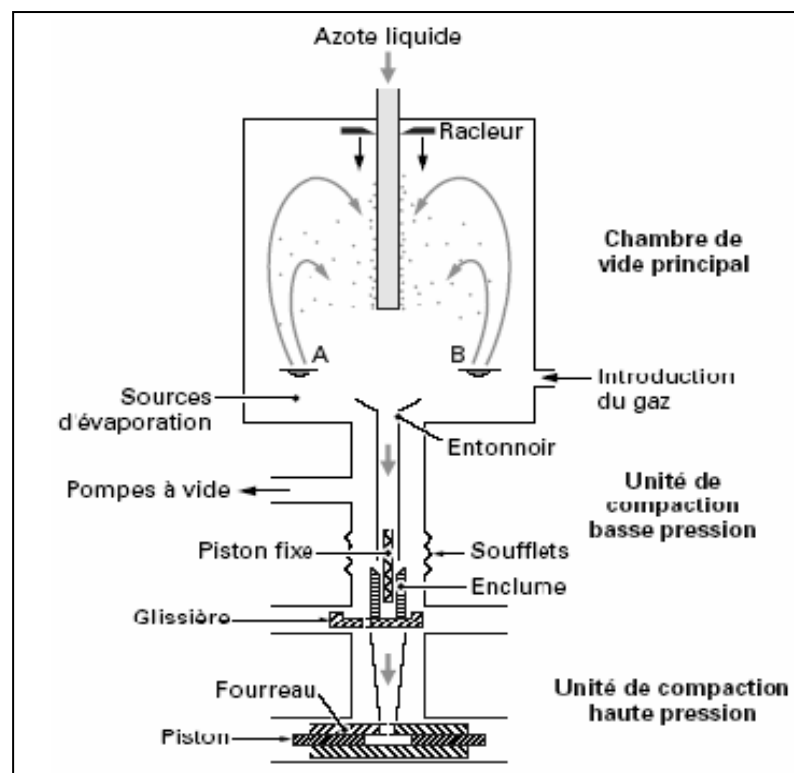


Figure I.10. Schema illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gleiter (1989)

b. La voie chimique

Plusieurs techniques chimiques de fabrication des poudres nanométriques sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée, les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants.

La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions d'équilibre physico-chimique.

Une autre méthode très utilisée pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques est la méthode sol-gel, schématisée sur la Figure I.11. Cette méthode consiste à éliminer les phases liquides interstitielles constituées d'alcool et d'eau piégés dans la structure du gel humide. Le séchage est un traitement thermique qui se fait à une température inférieure à 200C° [25]. On aboutit à un matériau qui peut avoir plusieurs formes, par exemple des matériaux massifs tel que des monolithes de verre ou des céramiques, des poudres, des fibres, des composites... etc.

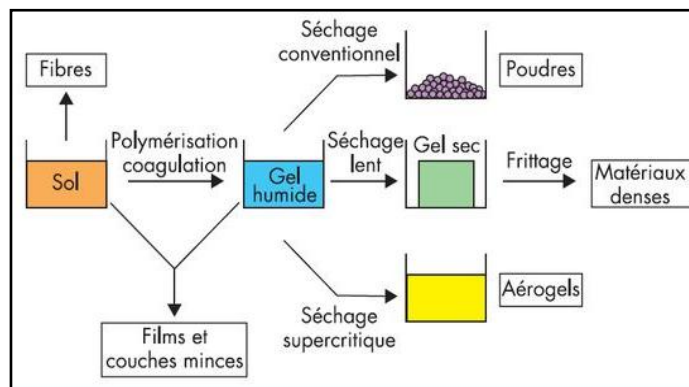


Figure I.11. Schema illustrant les différents produits obtenus par la technique sol-gel

c. La voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique, citons la technique dite de mécanosynthèse (Figure I.12), qui permet de synthétiser à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Actuellement cette technique connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. En effet les matériaux cristallins ainsi élaborés ont des tailles de grains nanométriques, classiquement de l'ordre de 10 nm[26]. Outre la synthèse de matériaux, le broyage à haute énergie est un moyen d'induire des réactions chimiques, de modifier la réactivité chimique des solides et d'induire des transformations de phase à l'état solide. L'effet de la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et la proportion importante de défauts induits au sein des poudres broyées confèrent à ces dernières de remarquables propriétés mécaniques et physico-chimiques [27, 28].

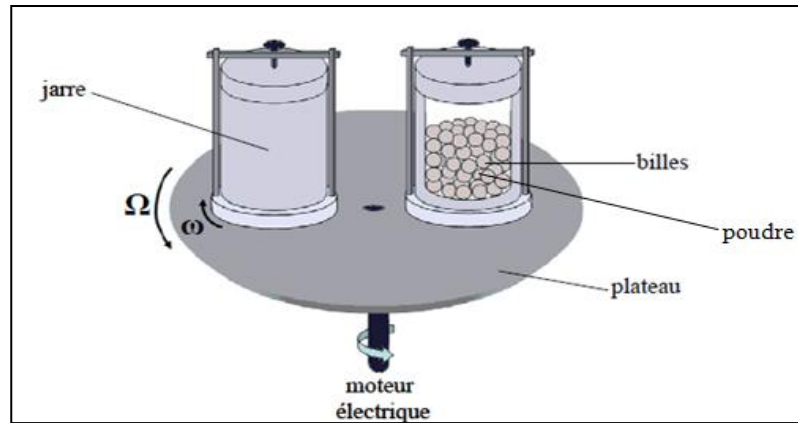


Figure I.12. Schéma illustrant le principe de la mécanosynthèse.

I.6.5. Propriétés des nanomatériaux

a. Propriétés physiques

La réduction de la taille des grains jusqu'à des dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains, rend possible la compréhension et la maîtrise des phénomènes inexplicables à une échelle supérieure à 100 nm. La présence d'une importante proportion d'atomes dans les interfaces modifie la structure des matériaux nanocristallins et par conséquent, l'ensemble de leurs propriétés physiques [29].

b. Propriétés mécaniques

Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de région intergranulaire en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérablement accrue ou, au contraire, à de très hautes températures à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts actuels. Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle, telles que l'élongation, la dureté, la superplasticité et la résistance à l'usure [30-31].

➤ La limite élastique

La limite élastique Re des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain, il s'agit là d'un fait d'expérience de tout temps reconnu et qui est quantifié par la loi dite loi de Hall-Petch, très observée en métallurgie physique.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d_g^{-1/2} \dots\dots\dots(1)$$

Où σ_y est la limite d'élasticité, σ_0 et k des constantes et d_g le diamètre moyen des grains. Cette loi stipule que l'augmentation des propriétés mécaniques résulte essentiellement du phénomène de miniaturisation de la taille des grains.

Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille de grain décroît a été décrite comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec le joint de grain qui constitue un obstacle à leur propagation. Dans le cas des métaux purs et leurs alliages ainsi que les intermétalliques, des études ont montrées qu'une diminution de la taille des grains mène à une augmentation un peu plus lente de la limite d'élasticité pour une taille de grain supérieure à 100 nm, et pour une taille de grain de moins de 10 nm, la diminution de la taille des grains n'influe pas sur les propriétés mécaniques. Ce qui rend la loi de Hall-Petch inapplicable à cette échelle [32, 33].

➤ La dureté

Il a été montré que la dureté des métaux et alliages métalliques nanocristallins préparés par broyage mécanique est dépendante de la taille des cristallites et du taux de microdéformations [34]. En effet, pour une taille de cristallites donnée, la dureté du matériau augmente avec l'augmentation du taux de microdéformations [35]. L'augmentation de la dureté a été observée dans les nanomatériaux préparés par mécanosynthèse et par électrodéposition. Pour le cuivre et le palladium nanocristallin, préparés par condensation, dont les tailles des grains varient entre 3 et 50 nm, la dureté a augmenté d'un facteur de 2 à 5 fois [36].

➤ La Ductilité

La ductilité est l'aptitude d'un matériau à subir plusieurs déformations plastiques sans fissuration ni rupture. L'intérêt porté aux nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées, cette combinaison ouvrirait des perspectives intéressantes en termes de formabilité ou d'applications sous contraintes. L'augmentation de la ductilité est assurée par les grains micrométriques qui se durcissent par écrouissage alors que la résistance mécanique élevée provient des grains nanométriques. Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes, contrairement

au cas des matériaux ayant une taille de grains conventionnelle où la diminution de la taille des grains implique une augmentation de la ductilité [37]. Des facteurs comme la porosité résiduelle dans les matériaux élaborés par consolidation de poudres ou la présence d'impuretés peuvent conduire à une chute de la ductilité [38].

➤ **Résistance à la corrosion**

Les matériaux nanostructurés peuvent être considérés sensibles à la corrosion du fait qu'ils présentent une grande quantité de défauts provenant souvent des procédés de fabrication. La résistance à la corrosion est l'une des propriétés dont il faut tenir compte lorsqu'il s'agit des applications à haute température et dans des milieux agressifs. En dehors des caractéristiques de nature chimique du matériau, l'initiation du phénomène de corrosion résulte particulièrement des défauts contenus dans le matériau tels que la porosité et les impuretés.

c. Propriétés électriques

La résistivité électrique des matériaux nanométriques est beaucoup plus importante que celle mesurée sur des matériaux micrométriques. Ce qui a été expliqué par la dispersion des électrons aux joints de grains et aux joints triples. Des études ont montré que la résistivité électrique du nickel nanométrique (11nm) est 3 fois plus élevée que celle mesurée sur le nickel polycristallin (100 μ m) [39].

I.6.6. Domaine d'application des nanomatériaux

Vu la diversité de leurs caractéristiques physiques et chimiques, inédites, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par de nombreux chercheurs et trouvent de multiples applications dans plusieurs domaines comme rapporté dans le tableau I.2.

I.6.7. Risques des nanomatériaux sur la santé et impact environnemental

Les innovations technologiques peuvent toujours comporter des risques intrinsèques qui doivent être identifiés et évalués. Ce principe est également valable pour les nanomatériaux. La quantification des risques est basée sur la toxicité inhérente au matériau, la dose d'exposition, la probabilité d'émission et la stabilité ou la réactivité de celui-ci après son émission. Les risques potentiels des nanomatériaux dépendent, en plus de leur échelle nanométrique, de leurs caractéristiques : biocompatibilité, biodégradabilité, stabilité chimique

et accumulation dans les organismes biologiques et l'environnement ; paramètres qui dépendent tous dans une large mesure de leur nature physico-chimique. Il est par conséquent largement reconnu que les principes actuellement définis pour l'évaluation et la gestion des risques liés aux produits industriels macrométriques sont également applicables aux nanomatériaux. Néanmoins, certaines des directives existantes doivent être spécifiquement adaptées dans la mesure où les matériaux à l'échelle nanométrique ne se comportent pas toujours comme les substances dont ils sont issus. En plus des différences physico-chimiques, ceci vaut également pour les interactions des nanoparticules avec les systèmes biologiques [41].

Tableau I.2. Domaines d'applications par types de nanomatériaux [40].

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux, Composants anti – UV, Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique, Applications photocatalytiques
Nanométalliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse, Couches conductrices des écrans, capteurs ou encore les matériaux énergétiques.
Nanoporeux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse, Domaine biomédical pour des applications de type vectorisation ou encore implants.
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques, Matériaux structuraux, Les nanotubes monofeuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique.
Nanomatériaux massifs	Revêtements durs, Composants structuraux pour les industries aéronautique et automobile, Conduites pour les industries pétrolières et gazières, Matériaux pour outils et objets dans le domaine du sport, Matériaux anticorrosifs.
Dendrimères	Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide), Domaine cosmétique.
Quantum Dots	Applications optoélectroniques (écrans), Cellules photovoltaïques, Encres et peintures pour applications de type marquage anti contrefaçon
Fullerènes	Secteurs du sport (nanocomposites) et des cosmétiques
Nanofils	Applications dans les couches conductrices des écrans et cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques

Chapitre II

Broyage à haute énergie, cas du **système fer-chrome**

Chapitre II

Le broyage à haute énergie, Cas du système fer-chrome

II.1. Broyage à haute énergie

II.1.1. Introduction

La mécanosynthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 à partir d'une nécessité industrielle : des superalliages à base de nickel devaient être synthétisés pour des applications dans l'aérospatial et ce type d'alliages, aux propriétés mécaniques spécifiques, ne pouvaient être synthétisés par fusion-solidification [42]. A la fin du vingtième siècle, la mécanosynthèse est devenue une technique reconnue pour la préparation d'alliages métalliques et céramiques.

Limitée d'abord à l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxyde (ODS) la mécanosynthèse connaît maintenant un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux. Aujourd'hui elle constitue un nouveau moyen d'élaboration de matériaux et consiste à mettre des éléments ou des alliages dans un conteneur avec des billes dures, de mettre l'ensemble en mouvement afin de générer des collisions entre ces billes et les parois du conteneur. Les particules se soudent alors, se fracturent, se mélangent et se ressoldent entre elles permettant ainsi de réduire leurs tailles, d'obtenir un matériau nanostructuré, de synthétiser de nouvelles phases. A ce stade, il est très important de différencier le broyage mécanique de la mécanosynthèse. Le broyage mécanique (*mechanical grinding*) représente le broyage de poudre ayant des compositions uniformes, où le but est d'obtenir des poudres nanostructurées au bout d'une courte durée de broyage. D'un autre côté, lorsqu'un alliage ou un mélange de poudres métallique ou céramique est broyée pour former une nouvelle phase, il est question de mécanosynthèse (*Mechanical alloying*).

De nombreux travaux portent sur la modélisation de la physique de ce procédé, de comprendre les mécanismes de synthèse, d'expliquer l'état final de produit et de caractériser les structures et les propriétés des matériaux obtenus.

II. 1. 2. Principe du broyage à haute énergie

Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudre sont prises au piège entre bille et bille et entre billes et proies des jarres. Cela conduit à une sévère déformation plastique ; alors les particules de poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées, autrement dit, dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation (fracture) des particules jusqu'à une taille limite, les fines particules vont ensuite se coller entre elles (soudure), et puis former des agglomérats. Cette succession d'événements : déformation plastique, rupture, soudage permet la formation d'une structure lamellaire de plus en plus fine et l'obtention de particules de poudres dont les dimensions peuvent aller de micromètre au nanomètre[43]. Lorsque un certain équilibre s'installe entre le taux de rupture et le taux de soudage, on parle d'état d'équilibre.

La déformation et la création de nouvelles surfaces ainsi que l'augmentation de la température locale lors de broyage aident la diffusion et permettent la formation d'un nouvel alliage (Figure II.1). Cela arrive au bout d'un certain temps de broyage où des défauts cristallins apparaissent tels que fissures, défauts d'empilement, lacunes dislocations. Ceci s'accompagne d'une augmentation du nombre de joints de grains et favorise la diffusion. Bien que le mécanisme exact de la mécanosynthèse doit être déterminé cas par cas, il semble qu'il est réalisé principalement par le changement de structures et la haute pression mécanique générée dans le mélange de poudre lors de broyage

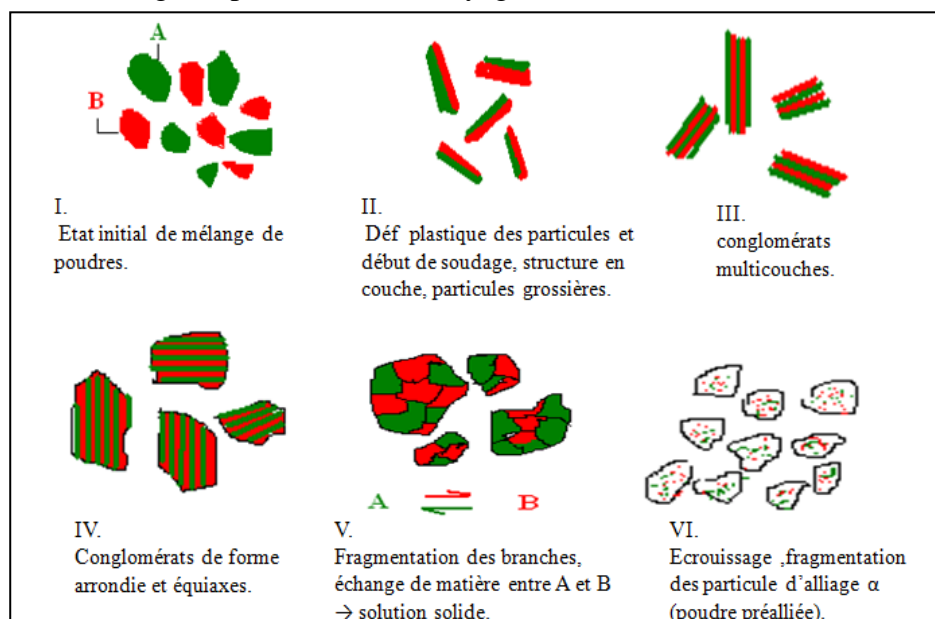


Figure II.1. Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures.

II.1. 3. Les différents types de broyeurs

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés dans les laboratoires de recherche sont des broyeurs de type planétaire (Pulverisette), de type attriteur ou encore de type vibratoire. Chaque broyeur se caractérise par son mode de broyage, son énergie et sa capacité.

a. Le broyeur planétaire

Le broyeur planétaire dans lequel quelques centaines de grammes de poudre peuvent être broyés doit son nom au mouvement de ses jarres, analogue à celui des planètes autour du soleil. Ces jarres sont disposées sur un disque rotatif et un mécanisme d'entraînement les fait tourner autour de leur propre axe et de l'axe du disque. La force centrifuge produite par la rotation des jarres autour de leur propre axe et celle produite par la rotation du disque agissent toutes deux sur le contenu des jarres, composé du matériau à broyer et des billes de broyage. Comme les jarres et le disque tournent dans des directions opposées, les forces centrifuges agissent alternativement dans des directions similaires et opposées. Ainsi, les billes de broyage se déplacent le long de la paroi intérieure de la jarre (effet de friction), puis la poudre et les billes de broyage se soulèvent et se déplacent librement à travers la chambre intérieure de la jarre et se heurtent contre la paroi intérieure opposée (effet d'impact). La poudre est ainsi soumise à des effets de friction et de chocs fortement énergiques. Les phénomènes de fracturation, soudage, ressoudage et désagréments prennent place, conduisant à la réduction de la taille des particules.

L'avantage du broyeur planétaire est lié non seulement à la forte énergie d'impact mais aussi à la grande fréquence d'impact qui peut réduire la durée de processus de broyage et augmenter la température à l'intérieur des jarres.

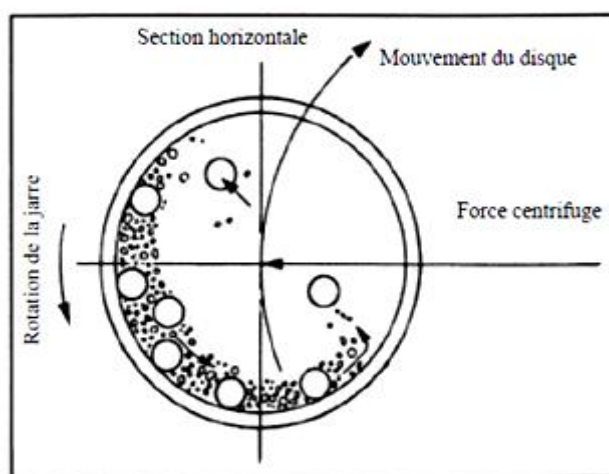


Figure II.2. Broyeur planétaire Pulverisette 6 et l'action des billes pendant le processus.

b. Broyeur vibratoires

Dans ce type de broyeurs, le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre. Comme le cas de l'agitateur SPEX (Figure I.3) qui broie environ 10 à 20 g de poudre à la fois, une jarre contenant la poudre et les billes de broyage, fixée par une pince, est balancée énergiquement d'avant en arrière à des fréquences élevées. Le mouvement de va-et-vient est combiné avec des mouvements latéraux des extrémités de la jarre. A chaque mouvement de la jarre, les billes écrasent la poudre dans le fond de la jarre en la broyant et en mélangeant à la fois.

En raison de l'amplitude (environ 5 cm) et de la vitesse (environ 1200 tours/minute) du mouvement de la pince, les vitesses des billes sont élevées (de l'ordre de 5 m/s) et par conséquent la force de l'impact de la bille est exceptionnellement élevée.

La température moyenne du creuset est de l'ordre 60°C. L'élévation locale de température peut atteindre 600°C. La durée moyenne d'un broyage est de quelques dizaines d'heures. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est souvent utilisé pour les recherches en laboratoires. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.



Figure II.3. Broyeur vibratoire type SPEX 8000.

c. Le broyeur attriteur

Un broyeur attriteur se compose d'une cuve verticale à l'intérieur de laquelle se trouve une série d'hélices placées à angle droit l'une par rapport à l'autre. Un puissant moteur fait tourner les hélices, qui à leurs tour agitent les billes d'acier dans la cuve en excitant

l'ensemble de la charge (billes et poudre), entraînant une diminution de la granulométrie de la poudre en raison de l'impact entre les billes, entre les billes et la paroi du récipient, et entre les billes, l'arbre de l'agitateur et les hélices. La vitesse du milieu de broyage est beaucoup plus faible (environ 0,5 m/s) que dans les broyeurs plantaires ou vibratoires. Ce type de broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre (de 0,5 à 40 kg environ) avec un temps de broyage relativement court (de l'ordre de quelques heures) et une faible énergie. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure II .4.

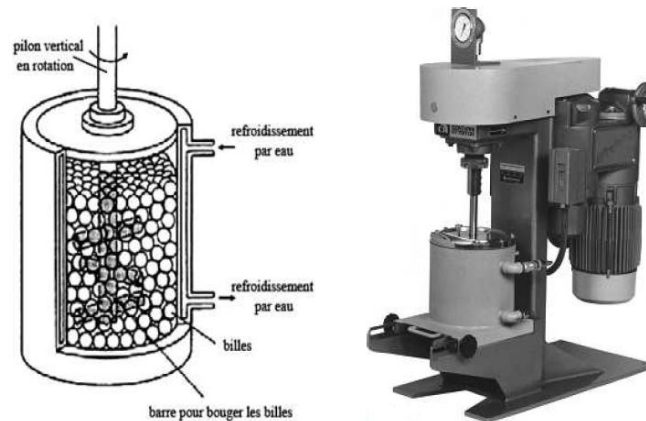


Figure II.4. Schéma d'un broyeur à attrition.

II. 1. 4. Les paramètres de broyage

Le broyage à haute énergie est un procédé complexe qui implique l'optimisation d'un certains nombres de paramètres pour obtenir la phase et/ou la microstructure souhaitées du produit. Deux types de paramètres peuvent être distingués :

- Les paramètres contrôlables : type de broyeur, le rapport massique poudre/bille, vitesse, durée, et intensité de broyage...
- Les paramètres incontrôlables : la température, la contamination...

A. Type de broyeur

Selon le type de broyeur, la différence de la capacité de broyage et son efficacité ainsi que sa conception (pour la diminution et l'augmentation de la température de broyage) influent considérablement sur la nature et la structure du produit final. A travers une étude réalisée sur le fer pur et afin de cerner l'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites, il a été constaté que la diminution de la taille des cristallites était plus rapide dans

le cas du broyeur vibratoire. En effet, pour les broyeurs vibratoire et planétaire, l'état stationnaire correspondant à des tailles moyennes des cristallites respectives de l'ordre de 20 et 32 nm est atteint, respectivement, après 4 h et 32 h de broyage [44].

B. Intensité de broyage

C'est un paramètre qui permet la mesure de l'énergie de choc subie par les particules de poudre durant le processus de broyage. L'intensité du broyage est proportionnelle à la densité de défauts et le taux du désordre cristallins, induits par les déformations sévères durant le broyage, qui peuvent déstabiliser la structure cristalline. Selon l'intensité du broyage, on peut aboutir à une variété de transitions de phases, entre amorphe, cristalline et quasi cristalline [45]. Il a été signalé que pendant la formation des nanocristaux, la taille moyenne des cristaux augmente et la déformation interne diminue à des intensités de broyage plus élevées en raison de la recristallisation dynamique accrue [46].

C. La vitesse de broyage

Il est facile de comprendre que plus la jarre tourne vite, plus l'apport d'énergie dans la poudre est élevé. Mais il existe certaines limites à la vitesse maximale qui peut être employée, selon la conception du broyeur. Par exemple, dans un broyeur classique à billes, l'augmentation de la vitesse de rotation accroît la vitesse de déplacement des billes. Au-dessus d'une vitesse critique, les billes seront coincées sur la paroi interne de la jarre et ne tomberont pas pour exercer une force d'impact. Par conséquent, la vitesse maximale doit être juste en dessous de cette valeur critique afin que les billes tombent de la hauteur maximale pour produire l'énergie maximale de collision.

Une autre limitation de la vitesse maximale est qu'à des vitesses élevées, la température de la jarre peut atteindre une valeur élevée, cela peut être avantageux dans certains cas où la diffusion est nécessaire pour favoriser l'homogénéisation et/ou la formation de la solution solide. Mais dans certains cas, cette augmentation de la température peut être un inconvénient car l'augmentation de la température accélère le processus de transformation et entraîne la décomposition des solutions solides sursaturées ou d'autres phases métastables formées pendant le broyage [47]. De plus, les températures élevées générées peuvent également contaminer les poudres.

D. La température de broyage

La température de broyage est un autre paramètre important en mécanosynthèse. Comme les processus de diffusion sont impliqués dans la formation des phases d'alliage, que la phase finale du produit soit une solution solide, un intermétallique, une nanostructure ou une phase amorphe, on s'attend à ce que la température de broyage ait un effet significatif dans tout système d'alliage.

L'élévation de température constatée au sein du broyeur est expliquée par la transformation en chaleur de l'énergie mécanique (chocs, frottements des billes entre elles ou contre la paroi) et peut également provenir de réactions exothermiques entre éléments. Seules quelques études ont été rapportées où la température de broyage a été intentionnellement modifiée. Cela a été fait soit en versant de l'azote liquide sur le récipient de broyage pour abaisser la température, soit en chauffant électriquement la jarre de broyage pour l'augmenter [48].

E. La durée de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. La durée de broyage est choisie de manière à atteindre un état d'équilibre entre la fracturation et la soudure à froid des particules de poudre. Les temps requis varient selon le type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements), du rapport massique poudre/billes et de la température de broyage. C'est un paramètre très important car il est caractéristique de l'énergie totale de broyage communiquée à la poudre. Ainsi, il est fixé en fonction des autres paramètres liés au broyage. Notons par ailleurs qu'un accroissement de l'effet de la contamination et la formation de phases indésirables (oxydes ou autres) sont favorisés si le broyage est effectué pour des durées plus élevées que les durées suffisantes [49].

F. Le rapport masse poudre/masse billes

Le rapport entre le poids des billes et celui de la poudre, parfois appelé rapport de charge est un paramètre important dans le processus de broyage, car l'énergie totale dégagée lors du broyage est liée à ce rapport. Généralement, plus le rapport est élevé, plus le processus de mécanosynthèse est rapide, car le nombre de collisions par unité de temps augmente avec l'augmentation du nombre de billes. De plus, l'augmentation de la fréquence de collisions entraîne une augmentation de la température à l'intérieur des jarres et par conséquent un large

processus de diffusion. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 1/200. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [50]. Il a été varié par différents chercheurs d'une valeur de 1/1 à une valeur de 1/220 [51, 52]. D'une manière générale, un rapport de 1/10 est le plus souvent utilisé lors du broyage de la poudre dans un broyeur de petite capacité tel qu'un broyeur SPEX ou un broyeur planétaire. Mais, lorsque le broyage est effectué dans un broyeur de grande capacité, comme un attriteur, un rapport allant jusqu'à 1/50 ou même 1/100, est utilisé.

G. Taux de remplissage des jarres

Comme l'alliage entre les particules de poudre se produit en raison des forces d'impact exercées sur elles, il est nécessaire qu'il y ait suffisamment d'espace pour que les billes et les particules de poudre puissent se déplacer librement dans la jarre de broyage. Par conséquent, le degré de remplissage de la jarre avec la poudre et les billes est important. Si la quantité de billes et de poudre est très faible, le taux de production est très faible. D'un autre côté, si la quantité est importante, il n'y a pas assez d'espace pour que les billes puissent se déplacer et l'énergie de l'impact est donc moindre. Il faut donc veiller à ne pas trop remplir la jarre. En général, environ 50% de l'espace du flacon doit rester vide.

H. La contamination et l'atmosphère de broyage

L'atmosphère de broyage a un effet majeur sur la contamination de la poudre. C'est pourquoi les poudres sont broyées dans des jarres qui ont été soit évacuées, soit remplies d'un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium. L'argon de haute pureté est le milieu le plus utilisé pour éviter l'oxydation et/ou la contamination de la poudre. Normalement, le chargement et le déchargement des poudres dans la jarre sont effectués dans des boîtes à gants à atmosphère contrôlée. Ces boîtes à gants sont généralement vidées et remplies d'argon à plusieurs reprises. Certains chercheurs ont même effectué l'opération de broyage dans des broyeurs placés à l'intérieur des boîtes à gants sous vide.

Le type d'atmosphère semble également affecter la nature de la phase finale. Différentes atmosphères ont été utilisées pendant le broyage à des fins spécifiques. Par exemple, il a été démontré que lorsque des mélanges de poudre Fe-Cr sont broyés dans différents types d'atmosphère, la constitution de la poudre finale est différente, lors de

broyage sous une atmosphère d'argon, aucune phase amorphe ne s'est formée et les pics de diffraction de rayons X (DRX) du Cr sont restés dans le diagramme de diffraction. En revanche, lorsque la poudre a été broyée dans de l'air contenant de l'argon ou dans une atmosphère d'azote, la poudre est devenue complètement amorphe [53,54].

II.1.5. Les différents mélanges de poudres

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : ductiles-ductiles, ductiles-fragiles, et fragiles-fragiles.

a. Mélanges de poudres ductiles-ductiles

H.J. Fetch et al [55] ont montré que le broyage de ce type de mélange donne au début, des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées lors de la poursuite du broyage et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre nanométrique, voire atomique.

b. Mélanges de poudres ductiles-fragiles

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange nanométrique, voire atomique [56].

c. Mélanges de poudres fragiles-fragiles

Normalement le mélange de telles poudres ne peut pas être réalisé par broyage mécanique. Mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles [57].

II.2. Etude du système alliage métallique Fe-Cr

Les alliages ferritiques et martensitiques à base de Fe-Cr ont attirés l'attention des chercheurs et industrielles en raison de leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques appropriées en tant que système de matériaux modèles présentant un écart de miscibilité. Le

système binaire Fe-Cr est à la base des aciers inoxydables, avec des ajouts de Ni, Mo, V... qui confèrent souvent d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. Cependant, leur utilisation à haute température est entravée par la séparation des phases qui conduit à la fragilisation et à une diminution de la résistance à la corrosion.

Il a été démontré que la séparation des phases peut se produire pendant le processus de refroidissement et que les taux de refroidissement lents entraînent une décomposition plus prononcée à la fois directement après le refroidissement et après le vieillissement [58]. La séparation des phases se produit dans l'espace de miscibilité et conduit à des régions riches en Fe (dans la phase α), et riches en Cr (dans la phase α') lorsque la solution solide de départ Fe-Cr se décompose par l'un des deux mécanismes suivants : nucléation et croissance, ou décomposition spinodale. Le premier mécanisme se développe via la formation des particules de la phase α' dans la matrice α , tandis que le second mécanisme se développe via une démixtion spontanée à l'état solide de Fe et Cr avec un réseau interconnecté de fluctuations de concentration, conduisant à une nanostructure biphasée de α , et α' [59].

Propriétés physico-chimiques du fer et du chrome

Le fer : c'est un élément chimique de symbole Fe et de numéro atomique 26, il est magnétique jusqu'à environ 770 C°. Dans la nature, il est sous forme d'oxyde, à l'état pur il s'agit d'un métal. Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (α -Fe).

Le chrome : c'est un métal très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes. La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 . Les principales propriétés physiques et chimiques du chrome font de lui l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie, notamment dans les aciers inoxydables et comme agent de traitement de surface d'acier (chromage), et d'autres alliages métalliques.

Les principales propriétés du fer et du chrome sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : principales propriétés du fer et du chrome

Propriétés	Fe	Cr
Numéro atomique	26	24
Masse atomique	55,85 g.mol ⁻¹	51,996 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,8 g.cm ⁻³ à 20°C	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1536 °C	1875 °C
Température d'ébullition	2750 °C	2672 °C
Rayon atomique	0,126 nm	0,127 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	761 kJ.mol ⁻¹	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	E _{Fe²⁺/Fe} = - 0,44 V, E _{Fe³⁺/Fe²⁺} = 0,77 V	E _{Cr³⁺/Cr} = 0,71 V

II. 3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr

De nombreux diagrammes de phases ont été proposés pour le système fer-chrome. Nous reproduisons sur la figure III.3. le diagramme de phase publié par Anderson et Sundman en 1987[60].

Selon ses auteurs, ce diagramme comporte dans son ensemble cinq domaines : un domaine monophasé de α qui représente la solution solide riche en fer ; un domaine de la phase α' qui représente la solution solide riche en chrome, ces deux phases se cristallisant dans le système cubique centré ; un domaine monophasé de γ , solution solide de chrome dans le fer allotrope de α . La portion du système Fe-Cr montre l'existence de la phase σ (composé intermétallique) de structure tétragonale avec 30 atomes par maille. C'est une phase fragilisante qui se forme très lentement à une température limitée entre 600 et 800°C. Sa composition dans l'alliage binaire est très limitée (46 à 53 % Cr)[61]. La particularité de ce système d'alliage est l'existence d'un large écart de miscibilité dans le diagramme de phase où le fer et le chrome sont insolubles à température ambiante.

Les aciers inoxydables à base de fer, de chrome et de nickel développent une couche interne d'oxyde de Fe/Ni au cours des étapes initiales de l'oxydation qui se transforme finalement en un oxyde protecteur, le Cr₂O₃. La cinétique de la transition de l'oxyde de Fe/Ni en une couche protectrice de Cr₂O₃ dépend de l'apport de chrome par diffusion dans la matrice de l'alliage, qui est profondément régi par la taille des grains. Conformément à ce mécanisme une structure à grains fins devrait faciliter la formation de cette couche

protectrice. Ce qui était difficile pour un acier à gros grains (en raison d'un apport insuffisant de chrome). À la lumière du rôle prédominant de la diffusion dans le développement de la couche protectrice de Cr_2O_3 , le phénomène de formation de la couche protectrice assistée par la diffusion aux joints de grains dans les matériaux nanocristallins peut être avantageusement exploité.

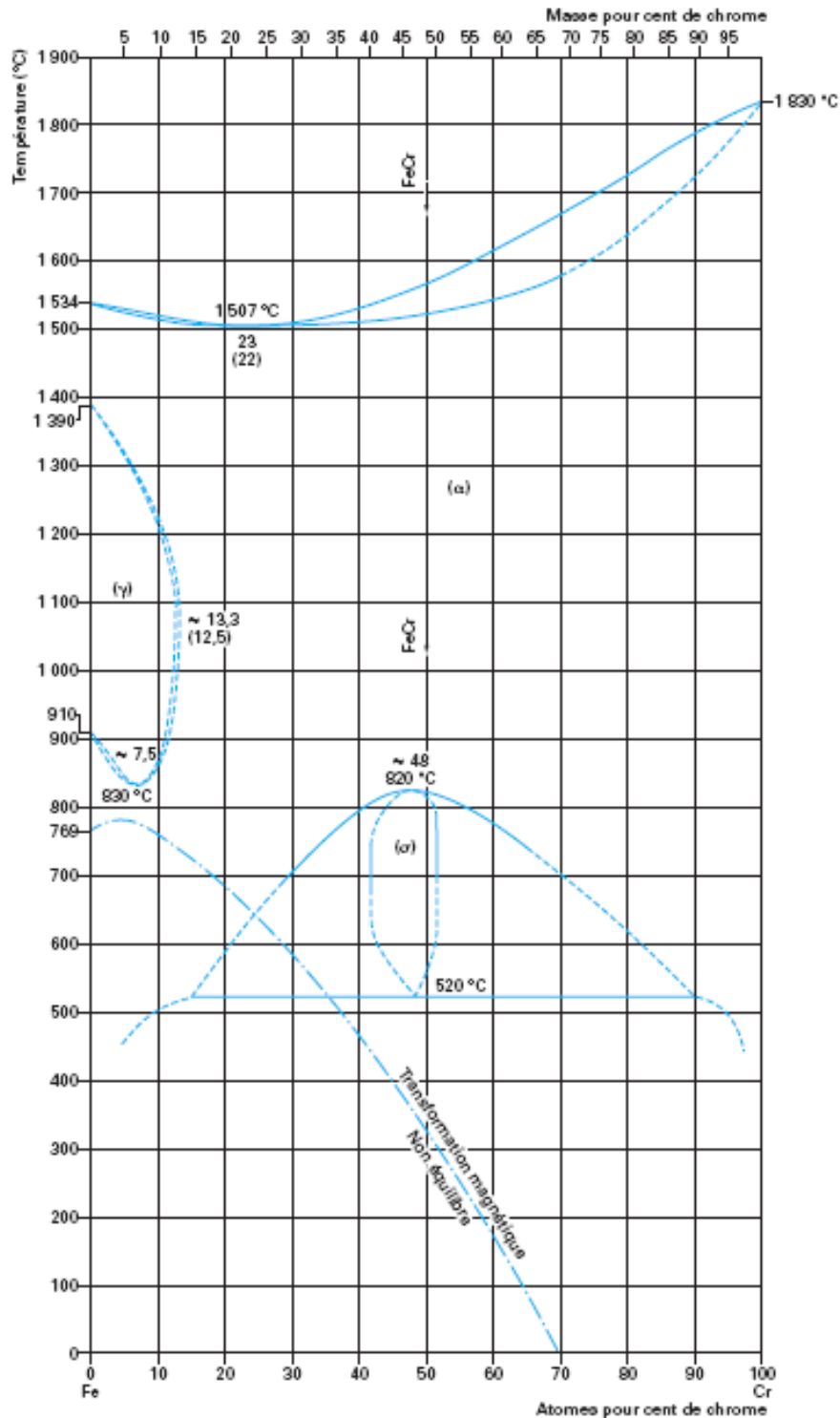


Figure II.5. Diagramme de phase binaire Fe-Cr[60].

II.4. Elaboration des matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse

Le broyage à haute énergie de système Fe-Cr a été largement étudié et une grande attention a été accordée à l'étude des caractéristiques structurales et des propriétés mécaniques des produits finaux. Il a été établi que la phase produite présente un comportement métastable aboutissant à la formation de solutions solides désordonnées ou des phases amorphes selon la composition et le mode opératoire de préparation.

Au cours des dernières décennies les alliages Fe-Cr nanostructurés ont suscité une attention particulière en raison de leurs bonnes propriétés à haute température dans le but de remplacer l'acier inoxydable hautement allié pour les applications structurales à haute températures. Les principales applications des matériaux recherchés étant dans les usines de conversion d'énergie, les matériaux pour réacteurs de fusion, les conteneurs d'acide chaud, les revêtements de four et les échangeurs de chaleur et ce pour leur importante résistance à la corrosion à haute températures [62].

II.4.1 Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr

Parmi les études portant sur l'influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr citons celle de B.Pandy et al [63]. Ces auteurs ont étudié l'influence de la durée de broyage sur l'évolution de la taille des grains pour les deux compositions Fe10%Cr et Fe20%Cr (% massique) élaborées par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire de type Retsh. Les paramètres utilisés sont : vitesse de rotation de plateau de 250 tours par minute; rapport massique poudre /bille :1/8 ; diamètre des billes 10 mm; différentes durées de broyage :5,10,20,40,65 et 100 heures.

Après chaque durée de broyage, le mélange de poudre est analysé par diffraction des rayons X et des mesures de la taille des cristallites ont été effectuées.

Sur la figure II.5, les auteurs mettent en évidence l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la durée de broyage pour les deux compositions. Il a été constaté qu'après 10 heures de broyage la taille des cristallites formée dans les deux compositions est de l'ordre de 10nm et diminue avec la durée de broyage, au-delà de 40 heures, ces auteurs ont remarqué

que la taille des cristallites continue de diminuer mais d'une manière moins prononcée et a tendance à se stabiliser autour de 6,3 et 7,3 nm après 100 heures de broyage pour les deux compositions Fe-10%Cr et Fe-20%Cr respectivement.

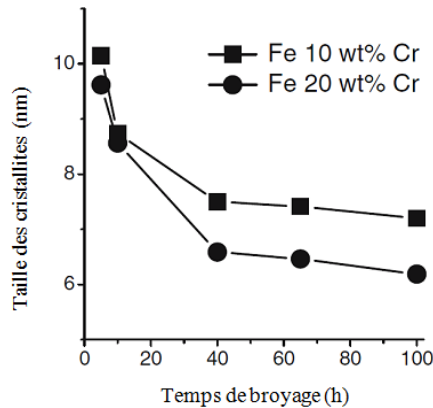


Figure II.6. Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr [63].

II.4.2 Influence de la température de recuit et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-Cr.

R. Gupta et al [64] ont étudiés l'influence de la température de recuit et du temps de maintien sur l'évolution de la nanostructure de mélange Fe-10%Cr et ils ont procédé à une modélisation de la croissance des cristallites.

Le mélange Fe-10%Cr à été élaboré par broyage à haute énergie en utilisant un vibro broyeur de type SPEX 8000. Le rapport massique billes/poudre est fixé à 1/10 avec des billes en acier inoxydable de diamètre 6,4 et 7,9mm. Le broyage s'est fait sous une atmosphère d'argon avec 2% d'hydrogène pendant 20heures. Les mélanges ainsi élaborés ont été frittés à des températures de 500, 600 et 700°C pour des durées allant de 3 à 120 mn.

Les produits obtenus après frittage sont analysé par diffraction des rayons X (DRX) et les résultats des analyses ont permis de suivre l'évolution de la taille des cristallites avec la durée de maintien à chaque température de frittage. La figure II.7 montre les différents diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé avant et après frittage à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min.

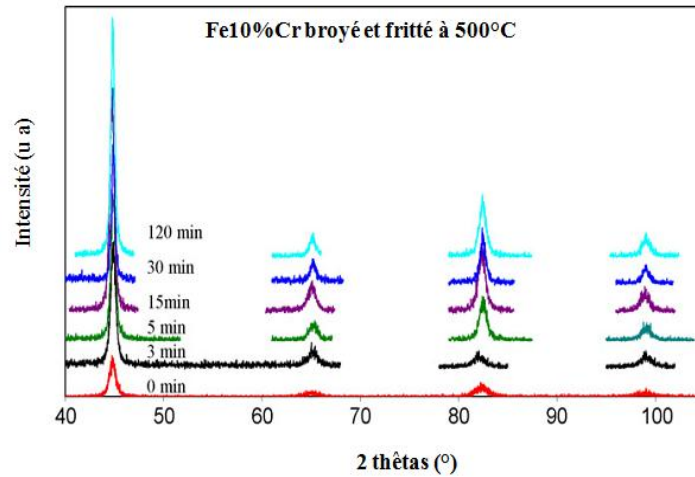


Figure II.7 : *Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min [64].*

Les auteurs [64] ont constatés que la taille des cristallites augmente avec la durée de frittage et passe de 13 nm à près de 33nm au bout de 120min de maintien à 500°C. Les figures II.8 et II.9 montrent les diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et non fritté et fritté à 600°C pendant 30 et 120min, et à 700°C pendant 5, 30 et 60 min respectivement.

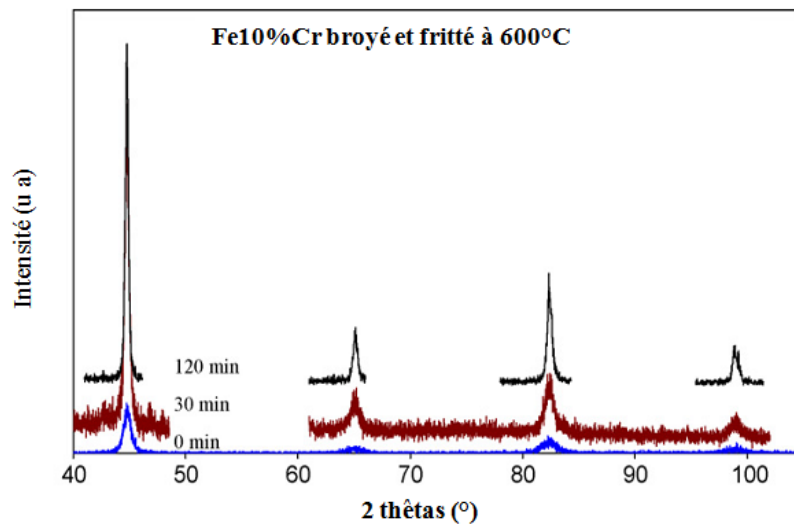


Figure II.8. *Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120min [64].*

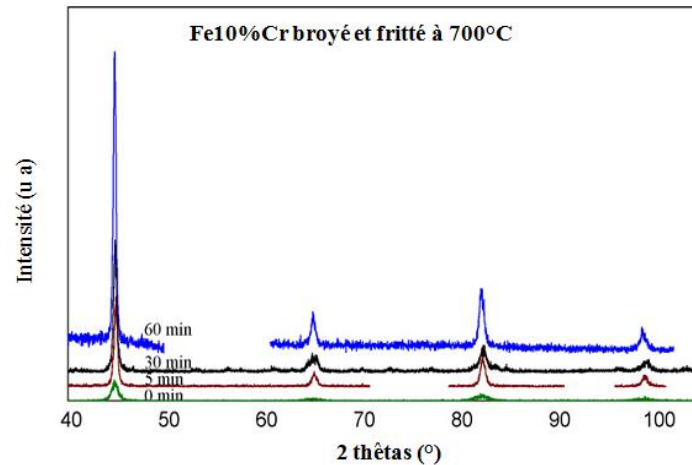


Figure II.9. Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et frittés à 700°C pendant 5, 30 et 60 min [64].

A des températures de frittage plus élevées (600 et 700°C), l'augmentation de la taille des cristallites est beaucoup plus prononcée puisqu'elle atteint près de 80 nm au bout de 60 mn de maintien à 700 °C pour le mélange Fe-10Cr broyé (Fig. II.10). Cette importante augmentation met en évidence la nécessité, si on désire maintenir la nanostructure obtenue après broyage, d'opérer un frittage pendant des durées les plus courtes possibles, Dans cette optique, un procédé de frittage flash combiné à un système de compression uniaxiale de l'échantillon a été utilisé par Paris et al[65], pour élaborer des matériaux nanostructurés Fe-Al. L'application de la pression et la rapidité des phénomènes mis en jeu grâce au fort courant électrique appliqué (100-1000 A) ne laisse pas le temps aux processus diffusionnels de se dérouler. Ce qui permet de conserver la nanostructure du matériau après frittage.

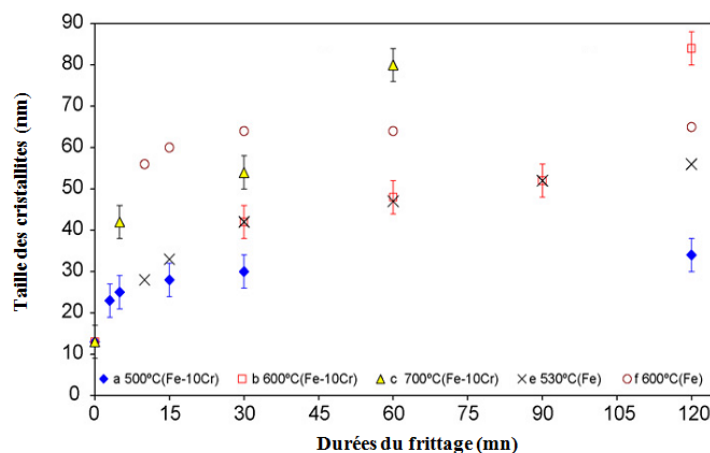


Figure. II.10 : Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120 min. [64].

II.4.3 Influence de l'ajout d'éléments stabilisant sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr

Les alliages Fe-Cr nanostructurés possèdent des propriétés mécaniques et physiques exceptionnelles grâce au caractère nanométrique qui leur confère une énergie de surface élevée en raison d'un grand rapport surface/volume. Ce qui les rend instables et le grossissement des grains se produit à la suite du frittage à des températures moyennes à élevées. Ce qui limite leur fonctionnalité à haute températures et leurs applications industrielles [66]. Ceci a suscité de nombreuses recherches dont le but est de conserver le caractère nanométrique des cristallites après frittage ou autre traitement thermique de densification.

Des études [67, 68] ont montré que le grossissement de grain peut être limité lorsque une quantité appropriés d'atomes de soluté surdimensionnée par rapport aux atomes de solvant (par exemple Y, Nb, Zr, Hfetc.) dissous dans la matrice (par exemple Fe) pourraient limiter la croissance des grains à des températures élevées. Premièrement, grâce à des techniques de traitement hors équilibre, telles que le broyage à haute énergie, qui pourrait être utilisé pour dissoudre les atomes de soluté surdimensionnée sursaturée dans la solution solide désordonnée, ces atomes sont donc appelés à se séparer le long de joint de grains et précipiter pour former des particules d'une nouvelle phase pendant le traitement thermique. La croissance des grains peut donc être contrôlée et la taille nanométrique des grains sera conservée à des températures élevées.

La deuxième méthode est le mécanisme thermodynamique qui fait la ségrégation des atomes de soluté surdimensionnée le long de la limite de grains et pourrait réduire l'énergie surfacique du grain (γ) jusqu'à des valeurs proches de zéro. Par conséquent, la stabilisation des alliages Fe-Cr nanostructurés pourrait être obtenue par une approche cinétique et/ou thermodynamique en fonction de l'évolution des phases (phases intermétalliques ou solutions solides) pendant un traitement thermique. Tous ces mécanismes de renforcement aboutissent finalement à une stabilité thermique élevée de l'alliage [69].

II.4.4 Influence de l'ajout de zirconium sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr (étude de système d'alliage Fe-Cr-Zr)

Propriétés physique de zirconium

Le Zirconium (numéro atomique 40) constitue avec le titane et l'hafnium le groupe IV.b de la classification périodique des éléments. Il possède deux variétés allotropiques : une à haute température ($> 863^{\circ}\text{C}$) β qui est cubique centrée ($a = 0.361\text{nm}$) et une à basse température ($< 863^{\circ}\text{C}$) α qui est hexagonale compacte avec un rapport c/a inférieur à 1.63 (à 25°C , $c/a = 1.594$, avec $a = 0.323\text{ nm}$). Aux deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée ω - Zr de structure cristalline hexagonale. Le tableau II.2 présente les principales propriétés du zirconium.

Tableau II.2 propriétés physique de zirconium

Masse volumique à 20°C (g/cm^3)	6,5
Température de fusion $^{\circ}\text{C}$	1850
Chaleur spécifique à 20°C ($\text{J}/\text{Kg}/^{\circ}\text{C}$)	276
Conductivité thermique à 20°C ($\text{W}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	21,1
Diffusivité thermique à 20°C ($10^2\text{ cm}^2/\text{s}$)	11,8
Résistivité électrique à 20°C ($\text{c } \Omega\text{ cm}$)	44
Module d'élasticité à 20°C (Mpa)	98000
Module de cisaillement à 20°C (Mpa)	36500

II.4.4.1 Etude de système d'alliage Fe-Zr

Le diagramme de phase binaire Fe-Zr porté sur la figure II.9 a été tracé par Stein et al [70]. Ce système montre la présence de quatre phases intermétalliques : la phase C15 ordonnée à la stoechiométrie Fe_2Zr ; la phase C16 ordonnée à la stoechiométrie Zr_2Fe ; la phase C36 proche de la stoechiométrie Fe_2Zr ; et une phase E1a ordonnée à la stoechiométrie FeZr_3 . Notons également la présence de trois réactions eutectiques, trois réactions eutectoïdes, deux réactions péritectiques et une réaction péritectoïde.

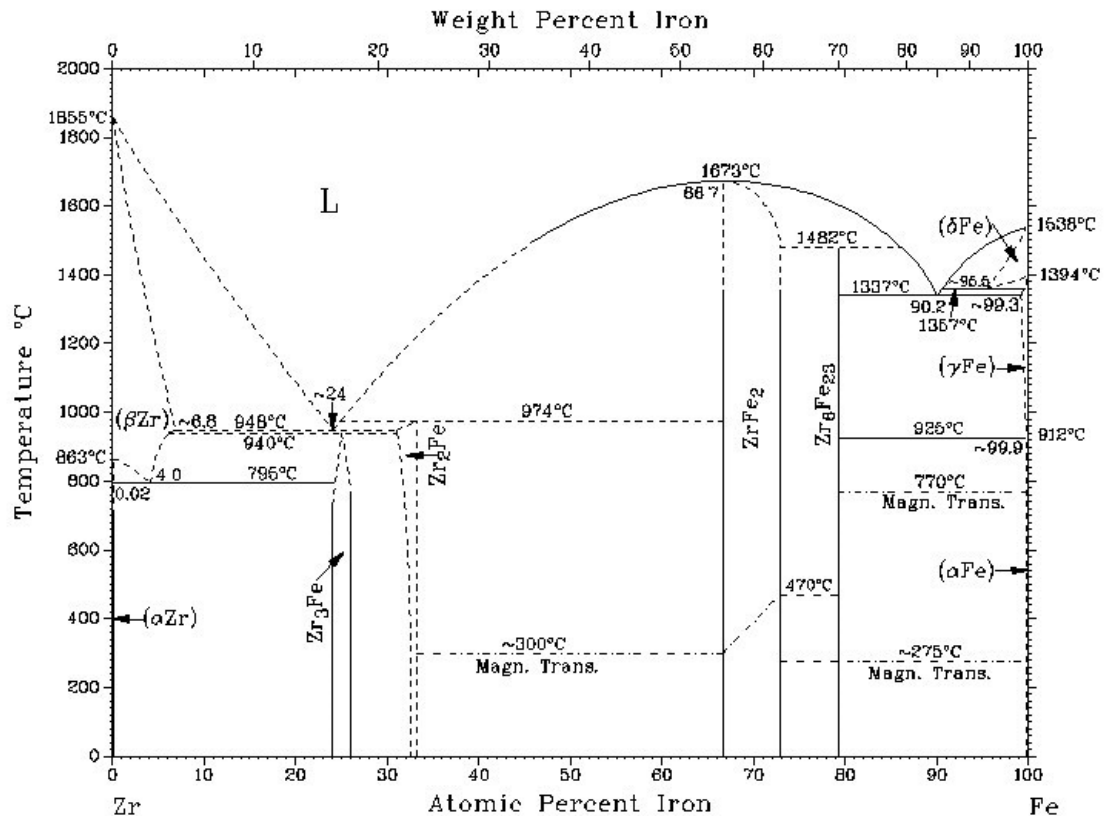


Figure II.11. Diagramme de phase binaire Fe-Zr [70].

L'analyse de diagramme d'équilibres de l'alliage Fe-Zr, a montré que la solubilité limite du zirconium dans le fer est très faible. Ce qui indique qu'une fraction de l'excès d'atomes de soluté est isolée dans les joints de grains et peut favoriser une stabilité thermodynamique des cristallites. La dureté de l'alliage peut, quant à elle, être légèrement affectée du fait que des mouvements relatifs des cristallites lors de la sollicitation mécanique peuvent être facilités par les joints contenant davantage d'atomes de Zr.

Ainsi, comme l'ajout de Zr dans l'alliage Fe-Cr pourrait augmenter la quantité de défauts cristallins lors de la déformation plastique lors de broyage à haute énergie, les atomes de chrome pourrait se diffuser facilement dans la solution solide à base de fer [71].

II.4.4.2 Stabilité thermique et propriétés mécaniques des alliages Fe-Cr-Zr élaborés par mécanosynthèse

En raison de sa plus grande taille (rayon atomique=0,160 nm), le zirconium présente une solubilité très limitée dans le fer à température ambiante (presque nulle) ainsi qu'à haute température ($\leq 0,1$ à 950 C°). Par conséquent, on s'attend à ce que le Zr puisse stabiliser les

alliages Fe-Cr, à condition de l'amener dans la solution solide de la matrice (Fe-Cr) par une technique de traitement hors équilibre tel que le broyage à haute énergie. En général, dans le système d'alliage binaire Fe-Zr, si le zirconium est dissous dans le réseau du fer, il peut stabiliser la matrice Fe par la ségrégation des solutés car leur taille inadaptée est très élevée[72].

Darling et al [73] ont déterminé une stabilité thermique très efficace pour l'alliage Fe-4%Zr recuit à 1373C° (granulométrie 52nm) alors que le Fe pur atteignait une granulométrie près de 6 µm à 700C°. Sabre et al [74] ont ajouté que les alliages Fe-Cr additionnés de 2% Zr (% atomique) pouvait maintenir une granulométrie nanométrique jusqu'à 900C°, ce qui est dû au mécanisme thermodynamique de la ségrégation des solutés, en particulier, par les atomes de Zr le long des joints de grains et le mécanisme cinétique par la phase intermétallique Fe₂Zr.

Dans une étude récente [75] portant sur l'effet de l'addition de Zr sur l'évolution des phases dans l'alliage Fe-Cr nanostructurés, des alliages Fe-Cr-Zr ont été élaborés par mécanosynthèse. L'étude a porté sur l'influence du Zr sur la stabilité thermique et les propriétés mécaniques d'alliages de compositions Fe-7%Cr-x%Zr et Fe-15%Cr-x%Zr (x=0,25 ; 0,5 et 1% atomique) élaborés par broyage à haute énergie en utilisant un vibrobroyeur de type SPEX 8000. Le broyage a été fait sous atmosphère d'argon pendant 25 heures avec un rapport massique poudre/billes de 1/10. Les poudres broyées ont été transformées en pastilles de (10×2 mm) par compaction uniaxiale à froid à une pression de 1800 Mpa puis frittées à différentes températures sous atmosphère d'argon contenant 2% d'hydrogène.

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de suivre l'évolution des phases des différentes compositions d'alliage ainsi que l'évolution de la taille des cristallites. La figure II.12 montre les diffractogrammes des différentes compositions (avant frittage), sur laquelle on remarque l'absence de pics correspondant au Cr et au Zr. Ce qui nous amène à dire qu'il est évident que le chrome et le zirconium sont entièrement dissous dans la matrice de fer. De plus aucun composé intermétallique ne se forme après 25 heures de broyage pour toutes les compositions étudiées. On peut noter en particulier qu'avec l'augmentation de la teneur en Zr, un changement de l'intensité et un décalage des pics de diffraction traduisent une modification du paramètre de maille, confirmant la formation de la solution solide.

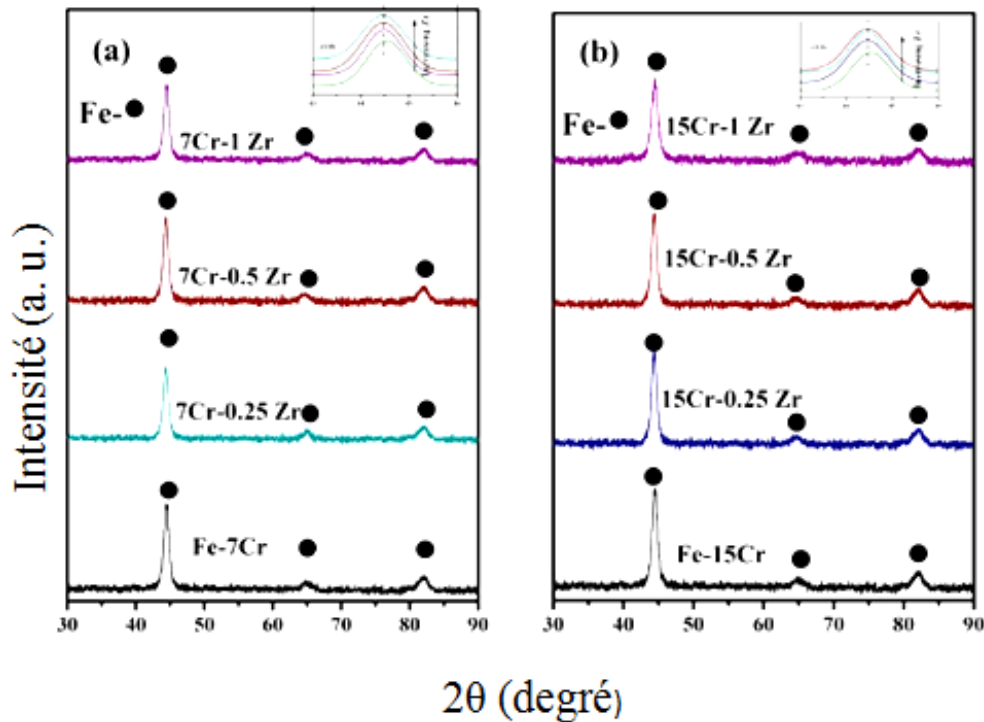


Figure II.12. Superposition des diffractogrammes des compositions (Fe-7\%Cr-X\%Zr et Fe-15\%Cr-X\%Zr) avant frittage [75].

Les diffractogrammes des échantillons frittés sont superposés et montrés sur la figure II.13. Nous constatons la présence des pics correspondants au Fe ainsi que d'autres pics mineurs correspondants à une phase intermétallique Fe_2Zr qui est présente dans les deux compositions Fe-7\%Cr-1\%Zr et Fe-15\%Cr-1\%Zr et ce pour toutes les températures de frittage étudiées (600, 800, 1000, et 1200°C). Ceci confirme que la partie des atomes de Zr dissous dans la matrice de Fe réagit pour former une phase intermétallique Fe_2Zr lorsque une énergie d'activation suffisante est fournie pendant le frittage. Comme on peut constater aussi que la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) a diminué et que l'intensité a augmenté avec l'augmentation des températures de frittage.

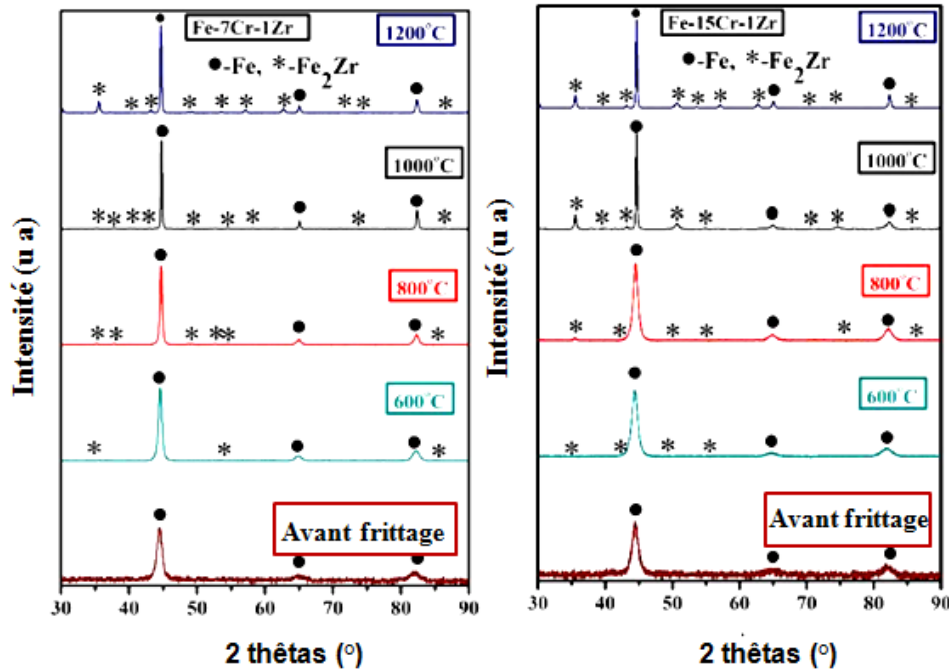


Figure II.13. superposition des Diffractogrammes des deux compositions (Fe-7%Cr-1%Zr et Fe-15%Cr-1%Zr) avant et après frittées pendant 1 heure à 600, 800, 1000 et 1200 C° [75].

Afin de confirmer la stabilité thermique des matériaux broyés, la microdureté et de la taille des cristallites ont été évaluées après frittage pendant 1 heure à différentes températures. Les figures II.14 et II.15, représentent respectivement l'évolution de la taille des cristallites et la valeur de la microdureté en fonction de la température de frittage. Nous remarquons que l'évolution de la taille des cristallites suit une tendance presque similaire pour les deux alliages (Fe-7Cr-Zr et Fe-15Cr-Zr) en fonction de la température de frittage. Nous constatons que les alliages sans ajout de Zr présentent une tendance au grossissement rapide des grains à 600C° contrairement aux alliages avec ajout de Zr.

La taille des cristallites avant le traitement thermique dans les deux alliages Fe-7Cr et Fe-15Cr avec ajout de 1% Zr était de 11 et 8 nm respectivement. Après frittage à 1000C°, elle est évaluée à 47 et 38 nm. Il apparaît que le caractère nanométrique est conservé grâce à l'ajout de Zr, et une valeur élevée de dureté de (8,4 GPa) est obtenue pour l'alliage Fe-15%Cr-1%Zr par rapport aux valeurs de microdureté des alliages Fe-7%Cr-Zr qui diminuent progressivement avec l'augmentation de la température de frittage. Cela signifie une meilleure stabilité thermique des alliages Fe-15%Cr-Zr, par rapport à ceux des alliages Fe-7%Cr-Zr.

L'ajout de 15%Cr par rapport à 7%Cr et l'ajout de 1% Zr par rapport à la composition sans addition de Zr ont confirmé un renforcement de la solution solide dû au Cr et /ou Zr, un renforcement significatif des précipitations (dû à la formation de la phase intermétallique Fe_2Zr) et un sensible durcissement, notamment par les limites des grains.

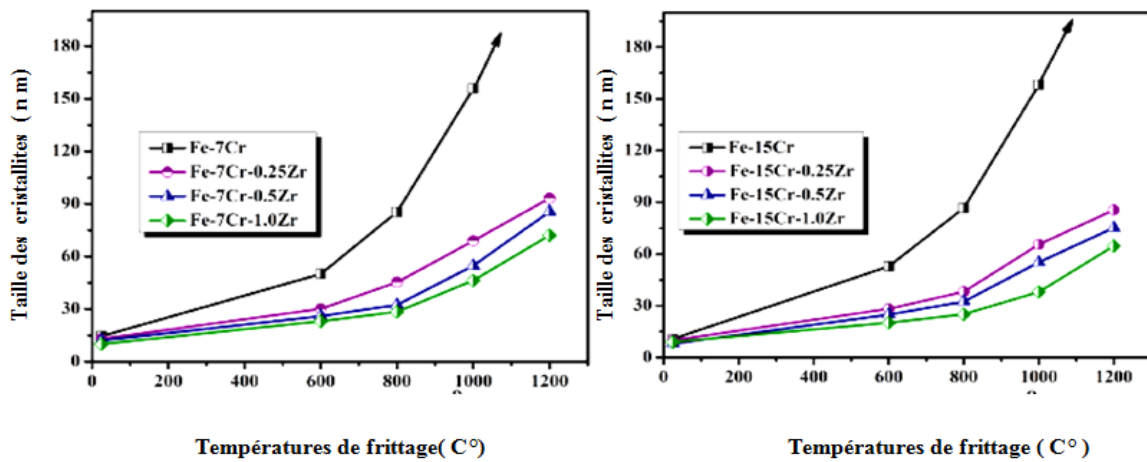


Figure II.14. Variation de la taille des cristallites en fonction des températures de frittage des deux alliages en fonction de la teneur en Zr [75].

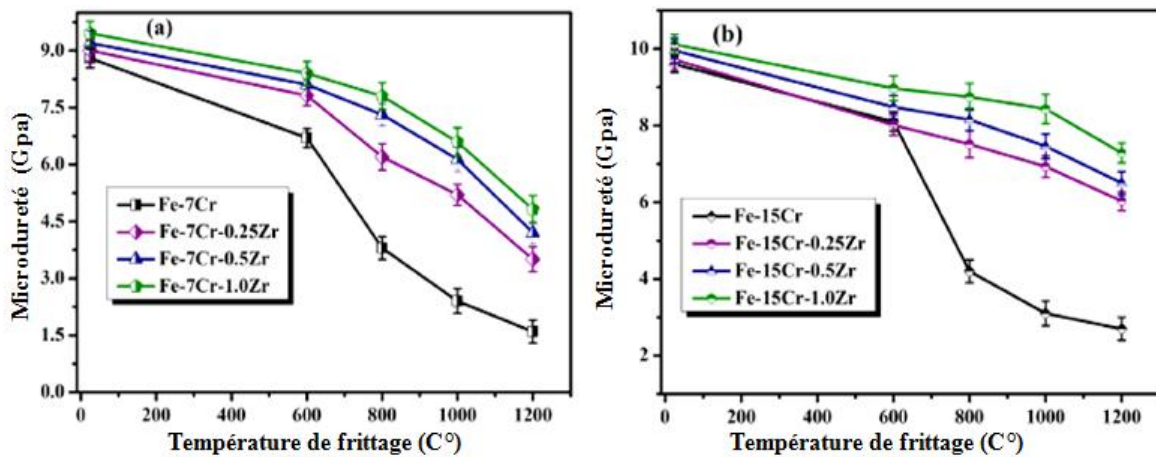


Figure II.15. Variation des valeurs de la microdureté en fonction des températures de frittage des deux alliages en fonction de la teneur en Zr [75].

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre III

Matières premières et procédures expérimentales

Chapitre III

Matières premières et procédures expérimentales

III.1. Matières premières

Pour synthétiser une composition d'alliage de Fe-20%Cr-1%Zr (% massique) par broyage à haute énergie, nous avons utilisé des poudres métalliques de fer, de chrome et de zirconium pures à plus de 98 %. Les données relatives à ces poudres sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Données relatives aux poudres initiales utilisées.

Poudres	Pureté	Impuretés
fer	99,9%	As = 0,0005% Pb = 0,002% Zn = 0,01% Cu = 0,02% Mn = 0,05% Ni = 0,05%
chrome	99%	P = 0,01% Si = 0,1% AL = 0,2% Fe = 0,3%
zirconium	99,8%	Hf=0,1% ; Fe=0,01% Ti=0,01% ; Mg= 0,001% Cu =0,001% ; Al=0,001% Ag=0,001% ; Ca=0,001%

III.1.1. Morphologie des particules de poudres de départ

La morphologie des particules constituant les poudres initiales de fer de chrome ainsi que le zirconium est mise en évidence par observation au microscope électronique à balayage

(MEB). Les observations sont faites en mode électrons secondaires (SE) pour le fer et le chrome et en mode (LFD) (Large Field Detector) qui est aussi un détecteur d'électrons secondaires pour la poudre de zirconium. Les micrographies obtenues sont présentées dans la figure III.1.

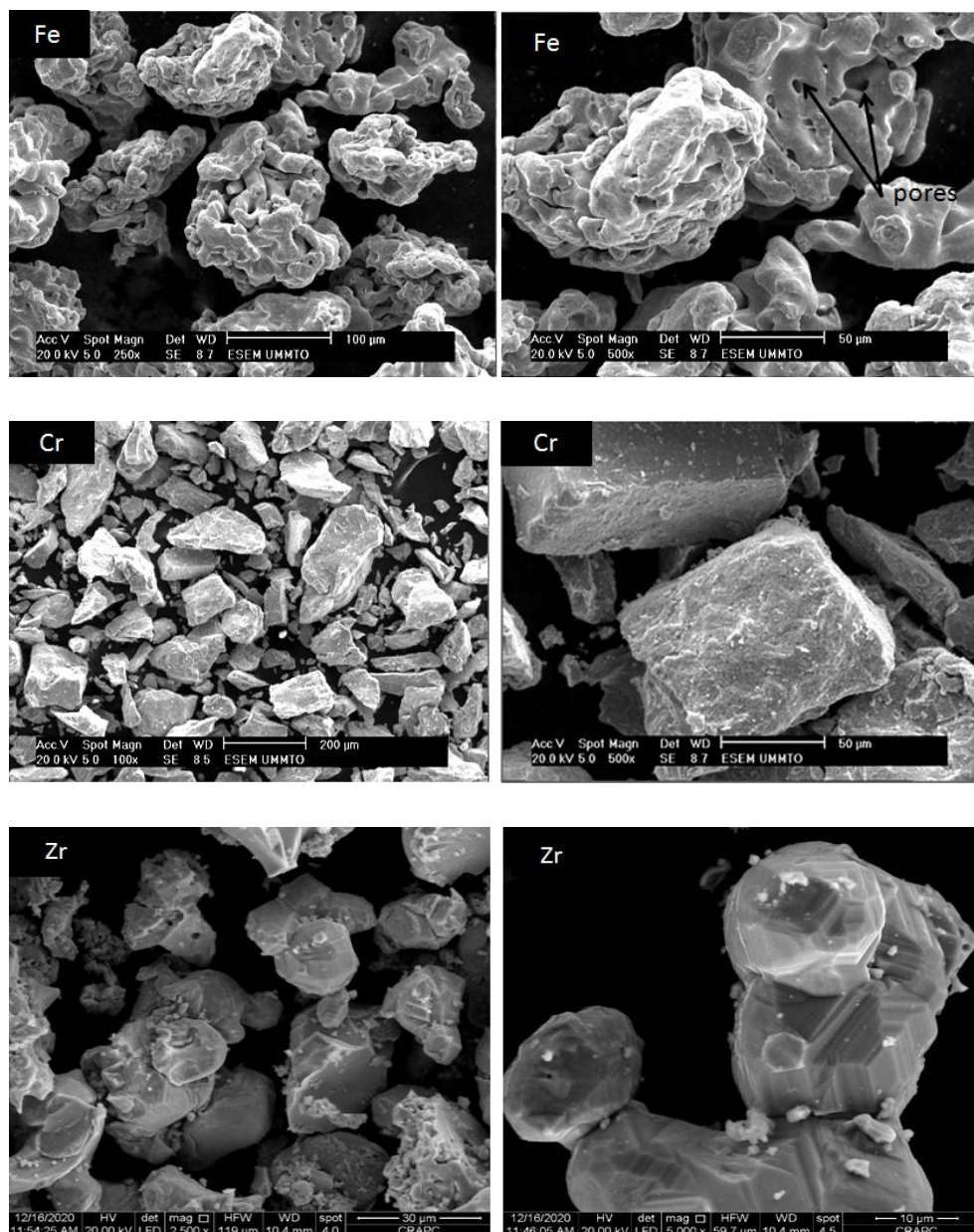


Figure III.1. Micrographies MEB des poudres initiales (Fe, Cr, et Zr)

Nous constatons que les particules de fer sont de tailles micrométriques (de quelques dizaines à centaine de μm) constituant des agglomérats de formes irrégulières. Cette agglomération laisse apparaître des creux (pores) entre particules, lesquelles présentent

parfois de micropores dans leur volume, de forme relativement arrondie. Les particules du chrome sont de tailles en moyenne supérieures à celles du fer avec une forme polyédriques. La poudre de zirconium est constituée de particules de forme polyédriques facettées ayant des tailles moyennes de quelques dizaines de μm (30 à 60 μm environ).

III.1.2. Analyse DRX des poudres de départ

La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractogramme *Bruker-AXS, type D8*, équipé d'un tube à anticathode de cuivre (longueur d'onde = 1,5406 Å). Les analyses ont été menées dans le domaine de balayage (20° - 90°) pour la poudre de fer et de chrome avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'exposition d'une seconde par pas. Les diffractogrammes ont été traité au moyen de logiciel X'Pert HighScore Plus pour l'identification des phases. Ce logiciel procède en proposant des superpositions et comparaisons entre les pics de diffraction expérimentaux et ceux de fiches figurant dans les bases de données PDF et ICDD (respectivement *Powder Diffraction File* et *International Center For diffraction Data*). L'utilisateur choisit alors la (ou les) fiches qui correspond le plus aux pics de diffraction expérimentaux pour identifier les phases présentes dans l'échantillon et peut extraire les données cristallographiques correspondant. Les diffractogrammes de nos poudres de départ sont présentés sur la figure III.2.

La figure III.2.a. présente le diffractogramme des rayons X de la poudre de fer. Ce diffractogramme montre uniquement les pics de diffraction caractéristiques du fer avec un paramètre de maille $a=2,8680\text{Å}$ (fiche PDF 00-006-0696). L'absence de tout autre pic d'une autre phase confirme une certaine pureté de la poudre de fer utilisée. Ce constat est également fait dans le cas de la poudre de chrome (figure III.2.b) qui présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques du chrome (fiche PDF 00-006-0694) avec un paramètre de maille $a= 2,8840\text{Å}$.

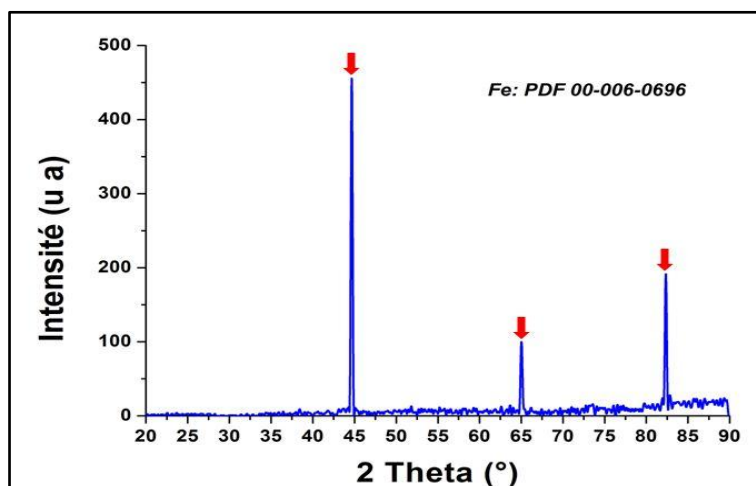


Figure III.2.a. Diffractogramme de poudres de fer

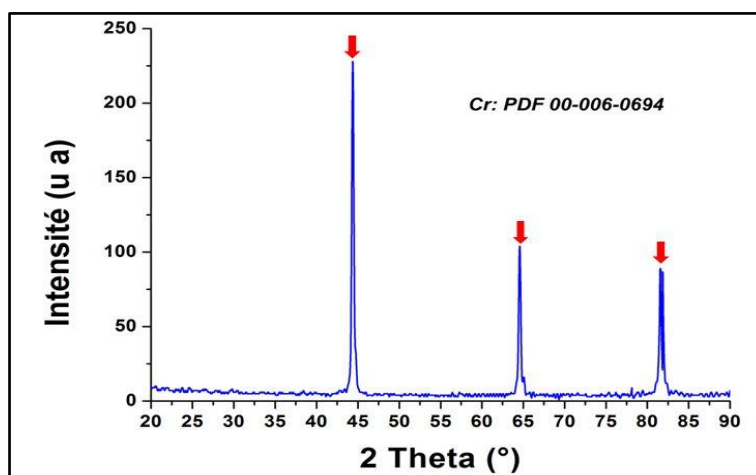


Figure III.2.b. Diffractogramme de poudres de chrome

La poudre de zirconium est caractérisée par diffraction des rayons X dans le domaine de balayage ($30^\circ - 80^\circ$). Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure III.2.c. Nous remarquons la présence des seuls pics de diffraction du Zr de maille cristalline hexagonale compacte avec un paramètre de maille $a = 3,2320 \text{ \AA}$ et un rapport $c/a = 1,5925$ (fiche ICDD 00-005-0665). L'absence de tout autre pic d'une autre phase que le Zr est significatif d'une certaine pureté de poudre de zirconium utilisée.

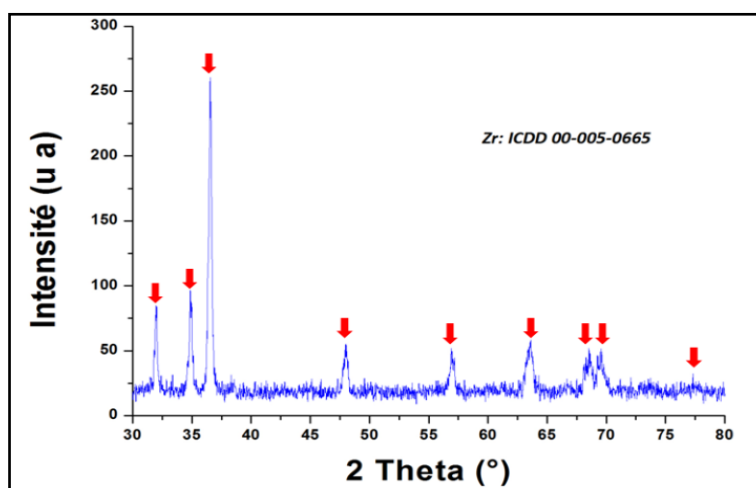


Figure III.2.c. Diffractogramme de poudres de zirconium

III.2. Procédures d'élaboration

III.2.1. Paramètres de broyage

Pour l'élaboration de l'alliage Fe20%Cr1%Zr (% massique) par broyage à haute énergie, nous avons choisi les paramètres de broyage mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres du broyage.

Atmosphère de broyage	Argon pur
Durées de broyage	1, 3, 6 et 10 heures
Vitesse de disque	300 tr/min
Masse totale des billes	180 gramme
Diamètres des billes	1 et 0,5 cm
Rapport massique poudre/billes	1/10
Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	Acier inoxydable

III.2.2.Procédures de broyage

➤ Préparation des mélanges de poudre

Nous avons effectué la pesée des poudres correspondantes à la composition désirée, ainsi que les billes de broyage à l'aide d'une balance analytique de type KERN ABT 100-5Md'une précision de 10^{-5} g.

La masse totale de mélange de poudre utilisée est de 18 grammes réparties comme suit : 14,22 g de fer ; 3,6 g de chrome et 0,18 g de zirconium.

➤ Homogénéisations des mélanges de poudres

Afin de bien homogénéiser les poudres, nous avons utilisé un agitateur Turbula dont le récipient mélangeur fonctionne selon un mouvement de rotation dans les trois directions de l'espace. Ce dispositif nous a permis d'obtenir une bonne homogénéisation en un minimum de temps.

➤ Mise sous atmosphère de broyage

Lors de l'opération de broyage, les multiples fractures et soudures créent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère ambiante à l'intérieur de la jarre. Pour éviter cela, la jarre est préalablement tirée au vide puis remplie d'argon pur en utilisant le dispositif illustré sur la figure III.3.Cette opération s'est déroulée comme suit :

- Réglage du débit de gaz sortant de la bouteille d'argon.
- Fermeture du robinet du manomètre 2 et ouverture de la bouteille d'argon.
- Ouverture, de manière progressive, du robinet du manomètre 2 jusqu'à constater un faible débit de gaz.
- Maintien du robinet du manomètre 2 ouvert et fermeture de la bouteille d'argon et branchement du circuit.
- Extraction de l'air contenu dans le circuit en utilisant une pompe à vide.
- Extraction de l'air contenu dans la jarre (mise sous vide).

Une fois le vide atteint, la jarre est récupérée et remplie d'argon tout en contrôlant le débit afin d'éviter la surpression en gaz, la circulation de flux d'argon est maintenue jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnante dans la jarre est inerte. La jarre est transportée ensuite vers le broyeur où elle est fixée sur le support rotatif de ce dernier. On procède alors à

la saisie des paramètres de broyage (l'intensité, le mode et la durée de broyage) et on lance l'opération.

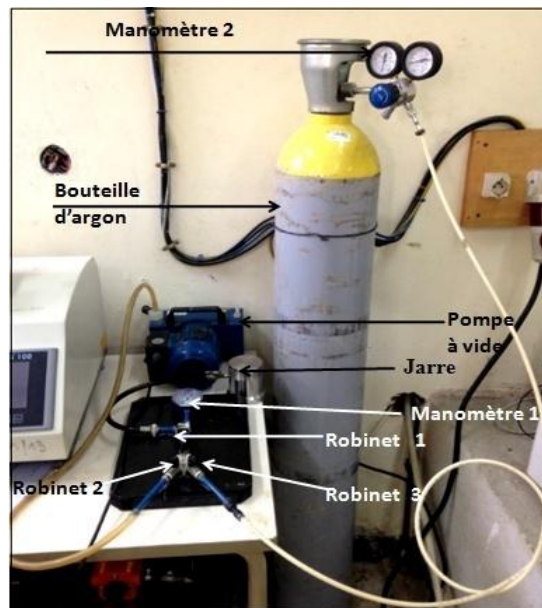


Figure III. 3. Dispositif de mise sous argon.

III.2.3. Le broyage à haute énergie

L'opération de broyage à haute énergie a été menée à l'aide d'un mono-broyeur planétaire de laboratoire de type PULVERISSETTE 6, présenté sur la figure III.4. Ce broyeur est équipé d'un support unique de bol de broyage et permet d'atteindre une vitesse de 650 tours par minute.

Lors du lancement de l'opération de broyage, comme la jarre et le disque tournent dans des directions opposées, la force centrifuge générée provoque la friction des billes dans l'enceinte de la jarre (effet de friction sur la poudre). Le mouvement de rotation du plateau entraîne le détachement des billes de la proie interne de la jarre provoquant l'écrasement de la poudre qui se trouve à la proie interne opposé ainsi que la poudre piégée entre les billes (effet d'impact). La succession de chocs provoque un phénomène répété de fractures et de soudage des particules de poudre formant d'abord des agglomérats qui, ensuite, se pulvérisent par les chocs multiples dans toutes les directions pour constituer progressivement une structure de grains nanométriques.



Figure III.4. Photographies de la jarre et du broyeur planétaire Pulverisette 6 utilisés.

III.3. Densification des poudres broyées

III.3.1. La compaction uniaxiale à froid

Après chaque opération de broyage (durée 1h ,3h ,6h 10h) le mélange de poudres est récupéré est transformé ensuite en pastille par compaction uniaxiale à froid.

L'opération de compactage consiste à introduire le mélange de poudres broyées dans la matrice d'une pastilleuse cylindrique en acier inoxydable de diamètre intérieur 13 mm. La compression est assurée au moyen d'une presse hydraulique constituée de deux pistons coulissants. La pression de compactage utilisée est de 950 MPa. La figure III.5 montre les différentes étapes de la compression à froid.

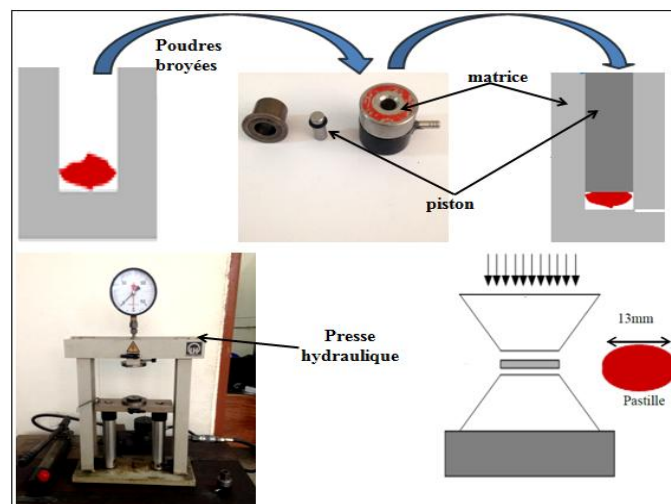


Figure II. 5. Mise en forme des poudres broyées par compactage.

III.3.2.Frittage

Le frittage de nos échantillons a été réalisé au moyen d'un four tubulaire de frittage à réglage automatique d'une marque ADAMEL-LHOMARGY. Ce four permet de réaliser des cycles de traitement thermique jusqu'à 1250C° sous atmosphère contrôlée (vide, gaz neutre ou air) avec une vitesse de chauffage pouvant atteindre 5 C°/min.

Ce four est constitué d'un tube en alumine dans lequel on dispose d'un porte échantillon, également en alumine, contenant les pastilles à fritter. Ce tube est entouré d'une résistance chauffante et d'un thermocouple placé sur la paroi intérieure de l'enceinte du four. Le creux du corps d'isolation thermique est rempli de laine d'alumine (isolant thermique) et entouré d'un serpentin dans lequel circule de l'eau assurant le refroidissement nécessaire de la paroi extérieur et des organes d'étanchéité du four pendant le traitement thermique. Le thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte capte la température de la zone chaude et transmet l'information au régulateur électronique. Ce dernier compare l'information et agit sur le gradateur qui joue le rôle d'interrupteur.

Ce four est relié à un système de vide primaire et une bouteille d'argon. Plusieurs cycles pompage/balayage d'argon sont nécessaires pour l'élimination de l'oxygène dans l'enceinte. L'opération de frittage est menée en procédant comme suit :

- Mise en place des échantillons dans le porte échantillon, lequel est transporté dans la zone chaude du tube,
- Vérification de l'étanchéité du circuit,
- Lancement du système de refroidissement en actionnant la pompe à eau,
- Mise sous vide en enclenchant la pompe à vide,
- Remplissage du four d'argon en envoyant un faible débit, la pression d'argon dans le four doit être de l'ordre de la pression atmosphérique.
- Saisie des données du cycle thermique sur le régulateur (vitesse de chauffe 10C°/min, température de frittage 1000C°) et lancement du programme.

Dès que la température de frittage est atteinte, le régulateur la fait maintenir pendant la durée de frittage préalablement fixée (dans notre cas, cette durée est d'une heure) puis permet le refroidissement selon la vitesse désirée (dans notre cas, refroidissement lent).



Figure II. 6. photographie du four de frittage.

III.4. Techniques de caractérisation

Pour une meilleure caractérisation de la poudre utilisée ainsi que les pastilles frittées, nous avons fait appel à deux techniques expérimentales spécifiques :

- Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) qui permettent d'observer la structure granulaire de nos matériaux à l'échelle micrométrique, voire nanométrique.
- La diffraction des rayons X qui permet de suivre l'évolution structurale de nos matériaux.

III.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, générés par une source, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (rayonnements et électrons de différentes énergies). Différents détecteurs permettent de recueillir et d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Un microscope électronique à balayage, comme schématisé sur la figure III.7, est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons.
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs.
- d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions.
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- d'un système de visualisation d'images.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0,2 à 30 KV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons. À la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif. Enfin, des bobines défléctrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

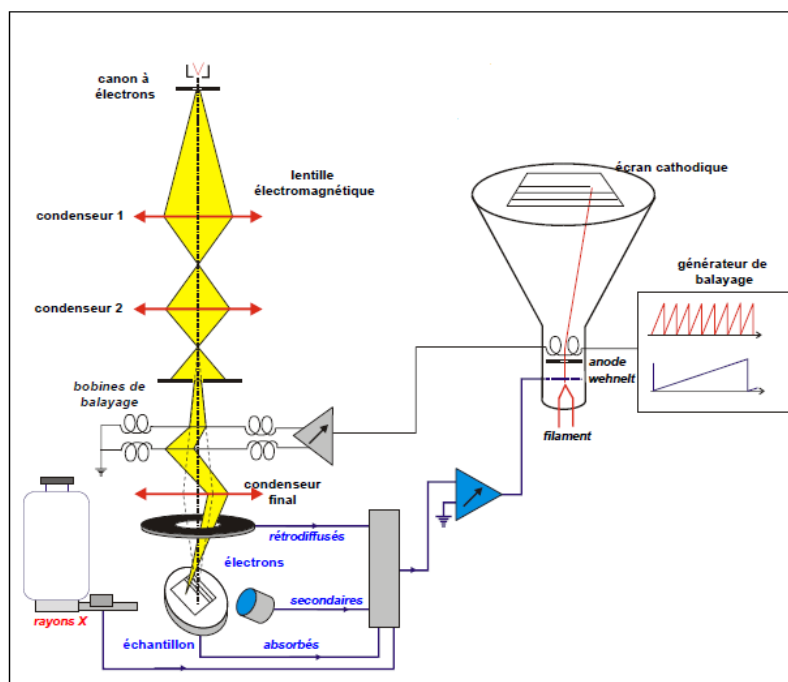


Figure III.7. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface à analyser mène à une émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnement tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, les rayons X. Le bombardement de la surface d'un échantillon par le faisceau d'électrons incidents génère un volume d'interaction, sous forme de poire, qui réémet les différents rayonnements cités comme illustré sur la figure III.8.

- **Les électrons Auger** sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome de l'échantillon. Ces électrons permettent l'analyse élémentaire de surface.
- **Les rayons X** caractéristiques des atomes dans l'échantillon et qui résultent des transitions électroniques dans l'échantillon dues au bombardement avec les électrons. Les rayons X sont utilisés pour l'analyse EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*).
- **La cathodoluminescence** correspond à l'émission de la lumière visible suite au bombardement par le faisceau électronique. Ce rayonnement est particulièrement utilisé en géologie et donne des informations sur les niveaux électroniques des atomes de l'échantillon.
- **Les électrons secondaires** produits par ionisation (interaction inélastique électron-électron) permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface.
- **Les électrons rétrodiffusés** sont produits par interaction élastique, c'est-à-dire, interaction ou collision des électrons du faisceau incident avec le noyau des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir un contraste chimique de surface.
- **Les collisions inélastiques**, utilisées en EELS (*Energy Electron Loss Spectroscopy*) constituent les bases de techniques d'analyse élémentaire complémentaires de l'EDX et permettent, entre autres, l'identification d'atomes étrangers présents dans un cristal.
- **Les électrons transmis** sont utilisés en microscopie électronique en transmission (MET) pour l'imagerie, la diffraction électronique et autres techniques d'identification et de caractérisation.
- **Les collisions élastiques** qui permettent d'obtenir des informations sur la cristallographie de l'échantillon par la diffraction des électrons.

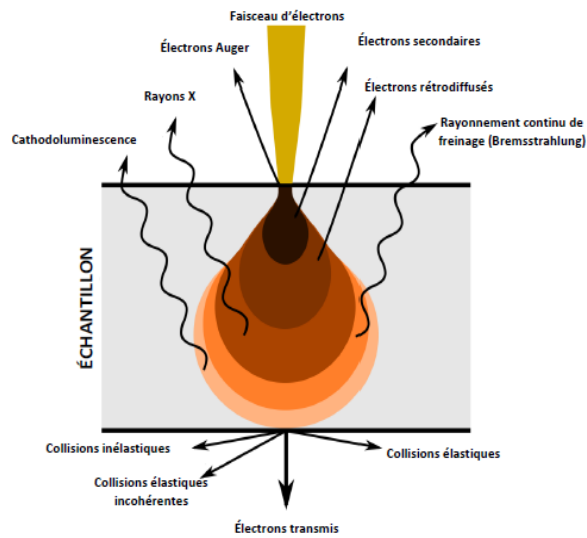


Figure III.8. Schéma illustrant l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Les micrographies MEB de nos échantillons ont été principalement réalisées sur un microscope environnemental de type Quanta 250 de FEI.

III.4.2. La diffraction des rayons X

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins permettant d'identifier et de caractériser la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (poudre ou massif). Elle permet une analyse qualitative (géométrie et dimensions des mailles cristallines, la taille des cristallites, taux de microdéformations, contraintes internes...) et une analyse quantitative (proportion des phases cristallines présentes à la surface de l'échantillon). Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident.

III.4.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin, constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants, diffracte dans certaines conditions le faisceau de rayons X incident.

En effet, lorsque la condition de diffraction est satisfaite, le faisceau incident est réfléchi partiellement par le premier plan d'atomes à la surface de l'échantillon. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi

de suite (Figure III. 9). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives) [76]. Ils forment ainsi un faisceau diffracté et cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où :

λ : longueur d'onde de rayonnement diffracté en Å ;

θ : angle de diffraction en radian ;

n : un nombre entier appelé ordre de la diffraction ;

d : distance interréticulaire sépare deux plans de même famille (hkl).

La caractérisation par diffraction des rayons x permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions en appliquant la relation de Bragg. La distribution d'intensité autour de la position de Bragg permet la description du profil de raie.

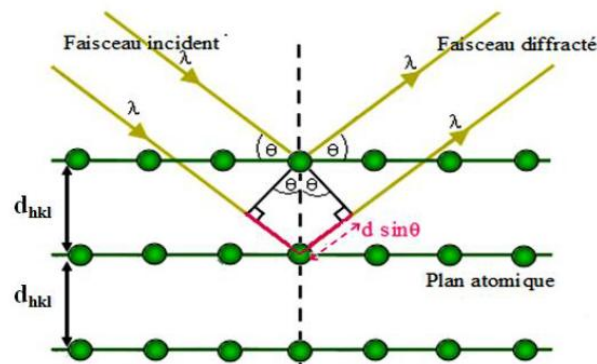


Figure III.9. Famille de plans réticulaires de distance $d_{(hkl)}$ diffractant un faisceau de rayon X.

III.4.2.2.Principe de fonctionnement

Le diffractomètre utilisé dans notre travail est un appareil de type *BrukerAXS D8 Advance*, Il possède une géométrie de type Bragg–Brentano et constitué d'un goniomètre (Figure III.10) en configuration θ - θ , d'un porte-échantillon tournant et d'un tube à rayons X de radiation $K\alpha$ du cuivre. Un monochromateur arrière situé entre le détecteur et l'échantillon permet de s'affranchir du bruit de fond engendré par le rayonnement de fluorescence de certains éléments tel que le fer.

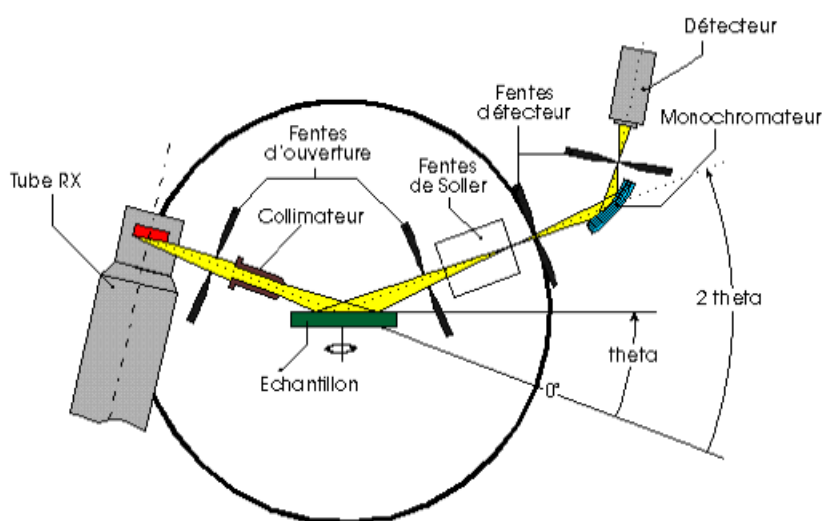


Figure III. 10. Montage Bragg-Brentano

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il converge sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée. Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ou pour le tube de rayons X. Ce dispositif s'appelle un goniomètre puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction. Le tout est enfermé dans un bâti blindé permettant de confiner les rayons X. L'échantillon y est introduit sous forme de solide dont la surface à analyser (surface plane) est réglée à la surface de référence du goniomètre ou sous forme de poudre mise dans une coupelle. La figure III. 11 montre le goniomètre de l'appareil Bruker AXS D8.



Figure III.11. Photographie du goniomètre du diffractomètre de marque Bruker-AXSD8.

III.4.2.3. Méthodes d'analyse des profils de raies

L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales du volume analysé de l'échantillon. Comme expliqué précédemment, l'identification des phases présentes dans l'échantillon se fait à l'aide d'un logiciel qui permet de faire une comparaison entre les raies du diffractogramme expérimental et celles d'une base de données des structures cristallines.

Quelques définitions

➤ **L'intensité intégrée**

L'intensité intégrée est définie par la surface en dessous du pic. Elle est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale car cette dernière est plus influencée par le réglage du diffractomètre.

➤ **Le profil des raies**

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la structure du composé à étudier [77]. La courbe correspondant à un pic de diffraction (également appelée profil de raie), peut être défini par les paramètres de position, la surface du pic, le paramètre de dispersion, et le paramètre de forme. Ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt [78].

➤ Largeur d'un pic de diffraction

La mesure de dispersion est aussi nécessaire pour définir un pic. Pour fixer la dispersion du pic, trois paramètres sont utilisés: largeur intégrale, largeur à mi-hauteur et, parfois, le facteur de forme.

• Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée H_k ou plus souvent FWHM (*Full of Width at Half Maximum*) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ [79].

• Largeur intégrale β

La largeur intégrale (Fig. III.12) est égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{Max} ; c'est-à-dire égale au rapport de la surface du profil de raie à la valeur de l'intensité maximale :

$$\beta_k = S/y_{Max} \text{ avec } S = \int_{2\theta} y(2\theta)d(2\theta) [80]$$

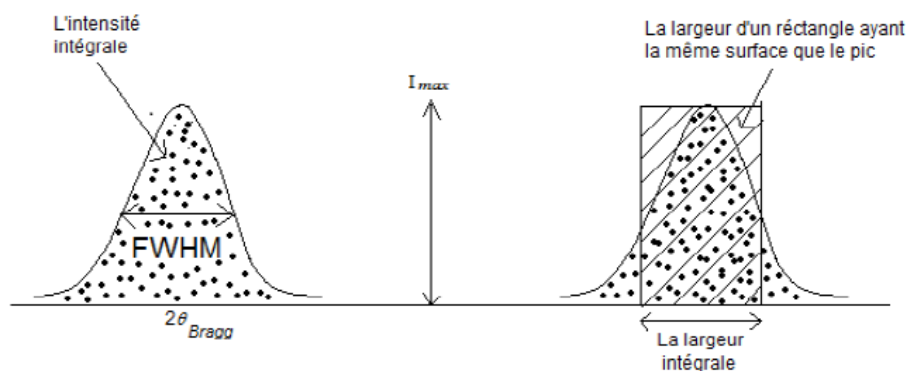


Figure. III.12 : Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et de la largeur intégrale.

III.4.2.4. Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale

Plusieurs méthodes existent pour obtenir les tailles et les déformations de réseau cristallin à partir des profils de raies de diffraction des RX. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- La méthode de la largeur intégrale introduite dès 1918 par P. Scherrer et généralisée notamment par A.R. Stokes et A.J.C. Wilson,
- l'étude de la variance de la distribution d'intensité proposée par M. Tournarie puis A.J.C. Wilson,
- La décomposition du profil de la raie en une série de Fourier introduite par F. Bertaut en 1949 puis développée par B.E. Warren et A.L. Averbach.

Nous présenterons uniquement la méthode de la largeur intégrale que nous avons utilisée dans notre travail. Cette méthode traduit deux effets qui peuvent intervenir simultanément lors de la diffraction des cristaux contenant des défauts volumiques.

1- L'effet de taille des cristallites, décrit par l'équation de Scherrer (1)

$$\beta^D = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots(1)$$

Avec : β^D : Largeur intégrale due à la taille des cristallites ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

D : Taille apparente des cristallites ;

θ : Angle de diffraction ;

2- L'effet du taux de microdéformations qui est décrit par l'équation (2)

$$\beta^M = 2\varepsilon \tan\theta \dots\dots\dots(2)$$

Avec : β^M : la largeur intégrale due aux microdéformations ;

ε : le taux de microdéformation ;

θ : angle de diffraction ;

La largeur de raie est une source d'information microstructurale considérable, mais la séparation et la quantification des paramètres responsables de l'élargissement est très délicate. Afin de séparer ces deux effets (taille des cristallites et taux de microdéformations), Williamson et Hall [81] ont proposé dès 1953 un modèle qui décrit que ces effets suivent une fonction lorentzienne (distribution d'intensité correspondant à des fonctions de Lorentz) qui permet de déterminer si l'élargissement des pics de diffraction est dû principalement à la taille des cristallites ou bien aux microdéformations. En effet le produit de convolution de ces deux fonctions (1) et (2) donne naissance aussi à une autre fonction (3) dite de Lorentz dont la largeur intégrale pure est la somme des largeurs élémentaires induites par chacun des effets :

$$\beta p = \beta^D + \beta^M \dots\dots\dots(3)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \cdot \tan \theta \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\beta p \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{Or } \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{d^*}{2} \text{ et } \frac{\beta p \cos \theta}{\lambda} = \beta^*$$

d^* : Distance inter réticulaire en coordonnées réduites.

β^* : Largeur intégrale en coordonnées réduites.

βp : Largeur intégrale pure.

La relation (4) peut être écrite sous la forme simplifiée suivante :

$$\beta^* = \frac{1}{D} + \varepsilon d^* \dots\dots\dots(5)$$

Le tracé de β^* en fonction de d^* donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de la taille et la pente à la valeur des microdéformations. Le tracé de tels diagrammes permet donc la séparation des effets de taille et de microdéformations à partir des profils purs (l'élargissement dû à l'appareil étant séparé). Ce tracé est connu sous le nom de tracé de Williamson et Hall.

III.4.1.5. Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction

En plus de l'élargissement dû à la présence simultanée d'un effet de taille et d'un effet de la déformation du réseau cristallin, une autre source d'élargissement est à considérer. Il s'agit de la contribution instrumentale. Une correction pour le retrait de cette contribution en considérant que le profil expérimental est une convolution du profil de l'échantillon et de la contribution instrumentale est nécessaire. Les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions sont montrées sur la figure III.13. [82]

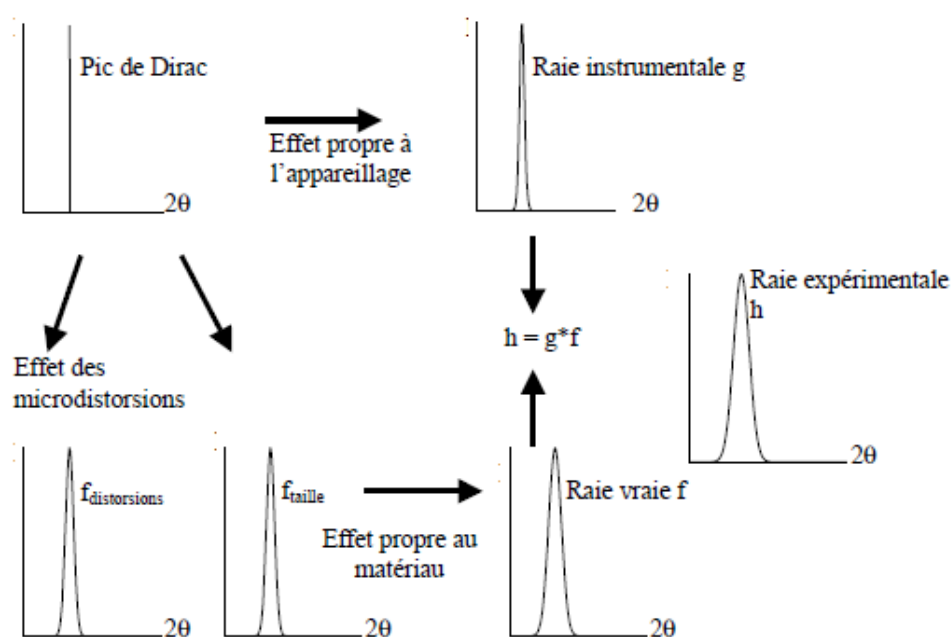


Figure III.13. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

Afin d'éliminer la contribution des aberrations instrumentales à l'élargissement des raies, nous déterminons la fonction de résolution de l'appareil correspondant à l'évolution angulaire de la contribution de l'appareil à la largeur des raies. Pour cela, nous mesurons l'évolution de la largeur des raies d'un échantillon supposé parfait et nous attribuons cet élargissement à l'appareil. La forme prise par cette fonction dépend de la géométrie du montage de diffraction utilisé. Une relation générale traduisant le comportement de la plupart des diffractomètres a été établie, à partir de considérations empiriques, par Caglioti et al [83]. Cette relation, connue sous le nom de polynôme de Caglioti, s'exprime de la façon suivante :

$$\beta^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \dots\dots\dots(6)$$

Où :

β : est la largeur intégrale ;

(U, V, W) : sont des paramètres intrinsèques du diffractomètre utilisé ;

θ : est l'angle de diffraction.

Le facteur de forme Ψ

Le facteur de forme est utilisé uniquement pour les profils de type Voigt. Il est défini par la valeur de la largeur à mi-hauteur divisé par la largeur intégrale.

$$\Psi = H/\beta \dots\dots\dots(7)$$

Ce facteur est compris entre les limites 0,6366 et 0,9394 [84].

Afin d'éliminer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction, trois hypothèses de correction de celles-ci ont été introduites. Elles dépendent de la valeur du facteur de forme ψ :

$\psi = 0,636$, le pic de diffraction est de type Cauchy ;

$\psi \approx 0,939$, le pic de diffraction est de type Gauss ;

$0,636 < \psi < 0,939$, le pic de diffraction est la combinaison des deux fonctions précédentes.

A partir de ces trois cas, on peut différencier les trois types de corrections qu'il convient d'utiliser lors de la correction des largeurs intégrales [85]. Elles sont données par les équations (8, 9 et 10) ci-dessous.

$$\text{Si : } \psi = 0,636 \quad \beta_{stru} = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad (8)$$

$$\text{Si : } \psi \approx 0,939 \quad \beta_{stru} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (9)$$

$$\text{Si : } 0,636 < \psi < 0,939 \quad \beta_{stru} = \beta_{exp} - \frac{\beta_{inst}^2}{\beta_{exp}} \quad (10)$$

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

IV.1. Evolution de la structure des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr en fonction de la durée de broyage

Le mélange Fe-20%Cr-1%Zr élaboré par mécanosynthèse pour des durées de broyage de 1h, 3h, 6h, et 10 heures est analysé par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été obtenus dans le domaine angulaire $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ avec un pas de 0,02 et un temps d'exposition d'une seconde par pas.

Le diffractogramme du mélange initial Fe-20%Cr-1%Zr non broyé (Figure IV.1) met en évidence seulement les pics de diffraction du fer, du chrome et du zirconium (fiches 06-0696, 06-0694 et 06-0665 respectivement).

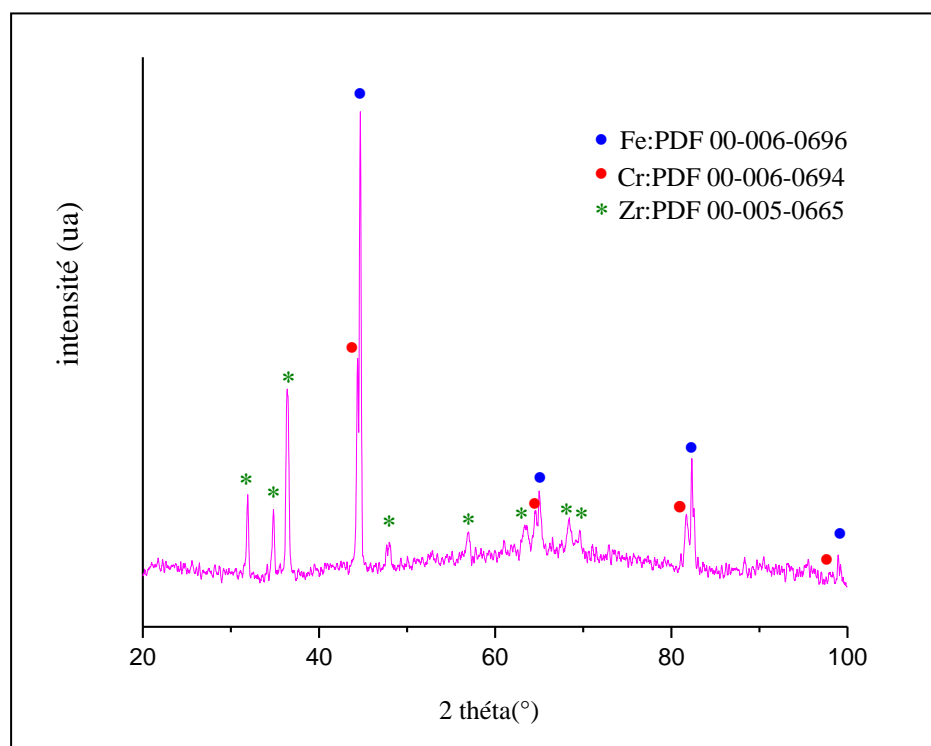


Figure IV.1. Diffractogramme du mélange Fe20%Cr1%Zr non broyé

Les micrographies MEB (Figure IV.2.a), en mode électrons rétrodiffusés, de mélanges de poudres non broyé montrent clairement les trois types de particules avec une forme et un contraste différents.

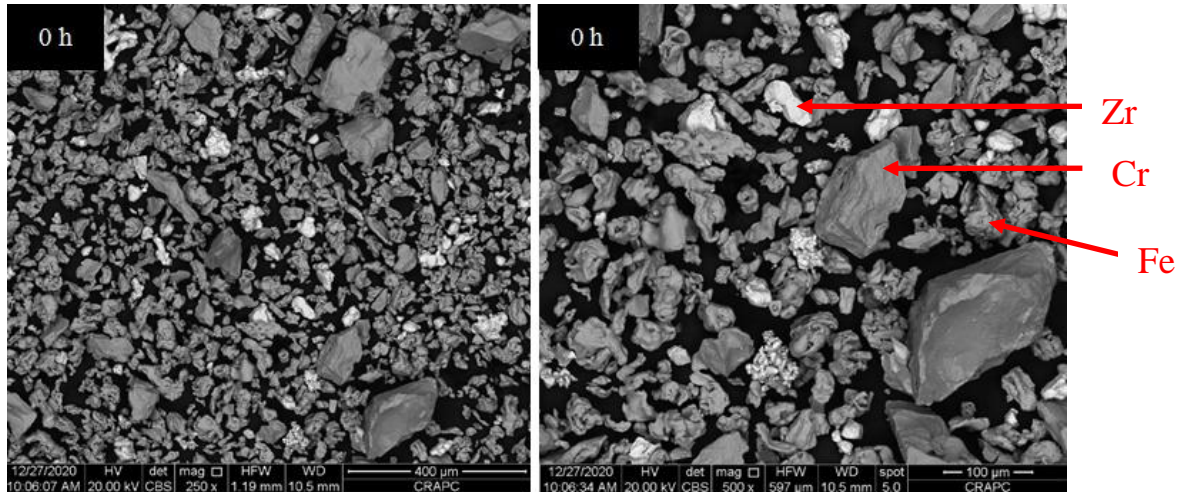


Figure IV.2.a. Micrographie MEB du mélange Fe20%Cr1%Zr non broyé.

La figure IV.3. illustre la superposition de l'ensemble des diffractogrammes des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr broyés, obtenus en fonction des différentes durées de broyage. Le diffractogramme relatif à l'échantillon non broyé (noté 0h) révèle la présence de tous les pics correspondants aux éléments purs de Fe, Cr, et Zr.

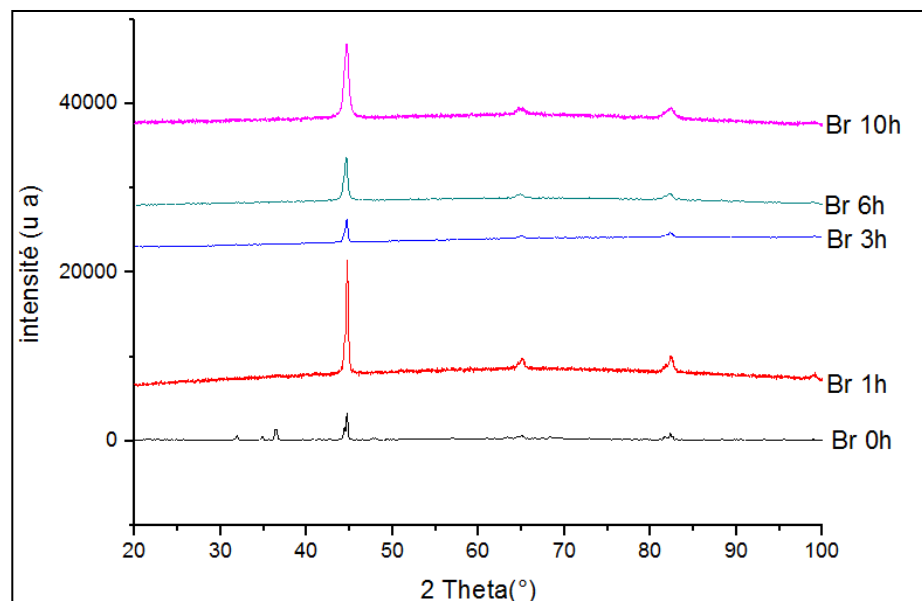


Figure IV.3. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr-1%Zr.

Nous remarquons que les pics de diffraction s'élargissent de façon progressive dès les premières heures de broyage (1h et 3h). Ce qui traduit une diminution continue de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations dans les domaines cohérents de diffraction. Un décalage vers les petits angles est observé pour les pics du fer à partir d'une heure de broyage. Ces deux phénomènes s'accompagnent d'une diminution de l'intensité des pics, traduisant une fort probable diminution de la quantité de cette phase (Fe). Ce qui peut être attribué à une déformation du réseau cristallin qui engendre une modification du paramètre de la maille (donc décalage des pics de diffraction vers les petits angles) et à un début de formation de la solution solide de substitution du chrome et/ou zirconium dans le fer.

Sur la micrographie MEB (Figure IV.2.b), nous remarquons que l'aspect microstructurale des particules a nettement évolué par rapport au mélange de poudre de départ. En effet une réduction de la taille moyenne des grains est observée à ces stades de broyage.

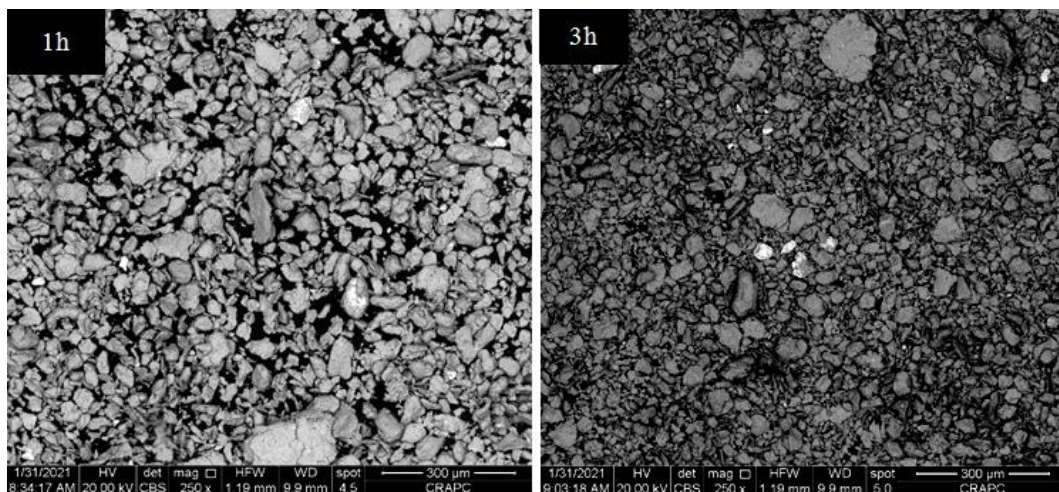


Figure IV.2.b. Micrographies MEB du mélange Fe-20%Cr-1%Zr broyés 1h et 3h.

Pour 6 heures de broyage, nous constatons la disparition de plusieurs pics du chrome et ceux de zirconium mais il reste encore quelques pics de faible intensité. De ce fait, nous pouvons dire que la formation de la solution solide de substitution du chrome dans le réseau du fer n'est pas encore complète à 6 heures de broyage. Les micrographies MEB (Figure IV.2. c) montrent par ailleurs un, voire deux contrastes différents illustrant une différence de composition chimique des particules.

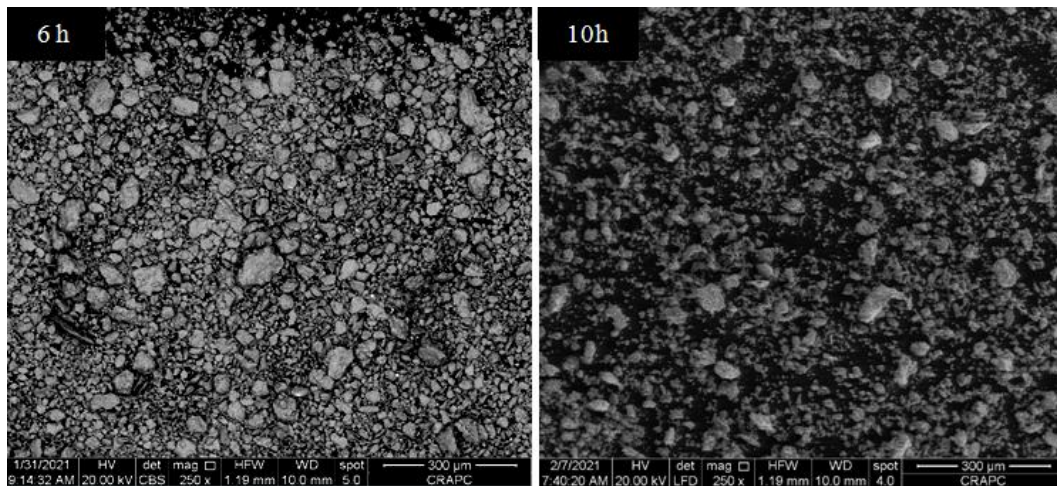


Figure IV.2.c. Micrographies MEB du mélange Fe-20%Cr-1%Zr broyé 6 et 10 heures.

Après 10 h de broyage, nous constatons que les pics de diffraction correspondant au chrome et zirconium disparaissent complètement alors que les pics de fer, plus intenses, sont légèrement décalés vers les petits angles. Ceci peut être attribué au fait que les atomes de Cr ainsi que ceux de Zr sont dissous entièrement dans le réseau de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide Fe(Cr-Zr).

Les micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés sur lesquelles il est pratiquement impossible de différencier les particules de poudres (pas de contraste de couleur, donc pas de contraste chimique) révèlent la disparition des phases Cr et Zr pures au profit du Fe.

Pour voir l'avancement dans la formation de la solution solide dans le mélange broyé 10h, nous avons effectué une analyse du diffractogramme de cet échantillon. L'analyse consiste en l'étude de l'évolution des raies de diffraction par un affinement en utilisant le logiciel Highscore Plus. La phase identifiée dans ce cas est le Fe- α (Fe-Cr), de structure cubique centrée (CC). Il est à noter qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé dans ce diffractogramme. Ce qui permet d'affirmer l'absence des impuretés et l'absence de contamination par les outils de broyage et de l'atmosphère.

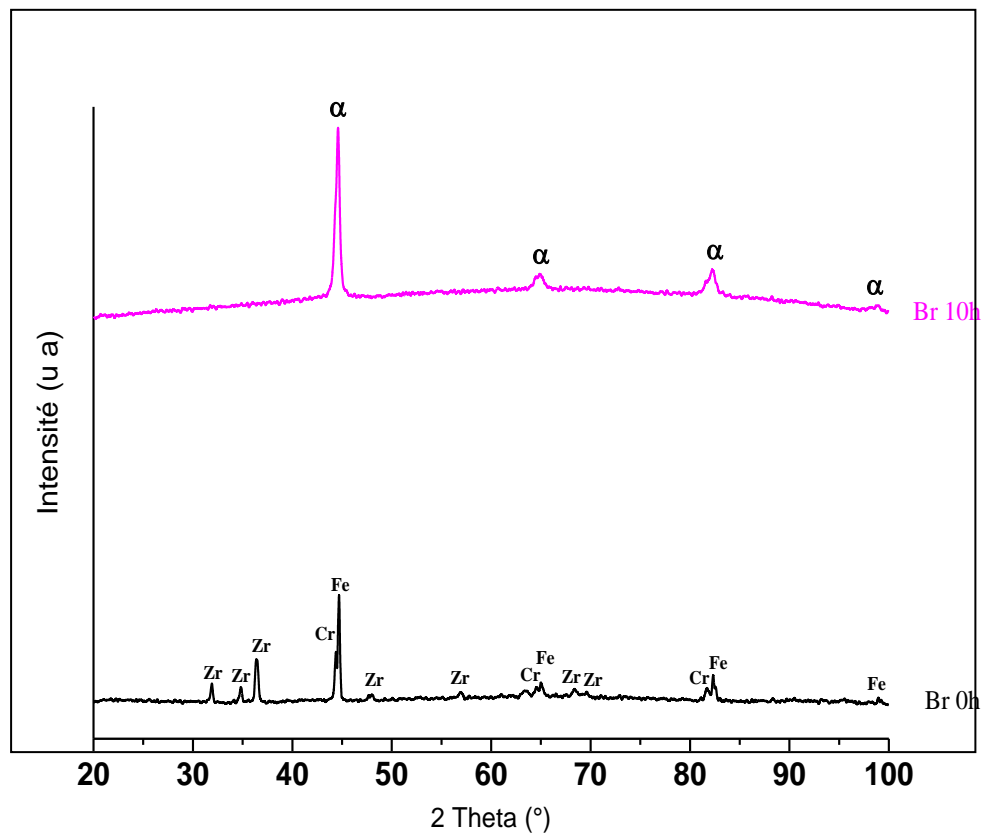


Figure IV.4. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr-1%Zr non broyé et broyé 10 heures.

La figure IV.5 montre l'évolution des raies correspondantes au pic le plus intense du fer (110) avec la durée de broyage. Cette figure montre un élargissement progressif des pics de diffraction accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques et du paramètre de maille avec la durée de broyage. Ces deux effets s'accompagnent d'une réduction de la taille des cristallites et d'une augmentation du taux de microdéformations dans les domaines cohérents de diffraction.

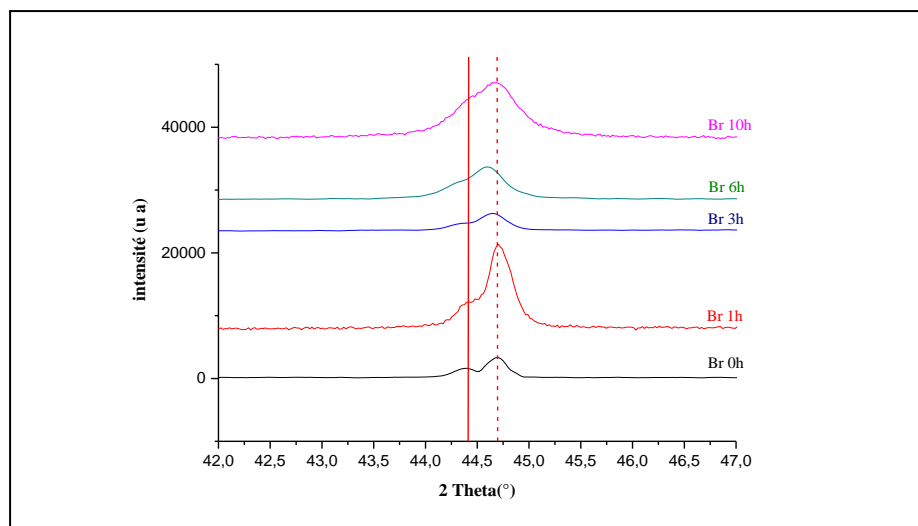


Figure IV.5. Evolution du pic le plus intense (110) du fer avec la durée de broyage.

IV.1.1. Calcul du paramètre de maille

La distance interréticulaire pour le pic le plus intense (110) du fer, extraite grâce au logiciel Highscore Plus a été utilisée pour le calcul du paramètre de maille. Dans le cas d'une maille cubique, le calcul se fait en faisant intervenir la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire et h, k, l sont les indices de Miller du plan d'atomes désigné par (hkl).

Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille sont rapportées dans le tableau IV.1 ci-dessous.

Tableau IV.1 valeurs de θ , d_{hkl} , et a en fonction du temps de broyage pour le pic le plus intense (110) du fer.

Temps de broyage(h)	$\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{nm})$	a(nm)
0	22,3598	0,20266	0,28651
1	22,3429	0,20279	0,28678
3	22,3455	0,20280	0,28679
6	22,2590	0,20336	0,28759
10	22,1967	0,20406	0,28943

Ces valeurs permettent de représenter l'évolution du paramètre de maille avec la durée de broyage (figure IV.6). En effet, la valeur de ce paramètre augmente de 0,28651 nm pour le fer non broyé jusqu'à 0,28943 nm après 10 h de broyage. Une telle augmentation du paramètre de maille est due à la diffusion des atomes du Cr et/ou du Zr dans le réseau du Fe pour former la solution solide. De ce fait, c'est la différence des rayons atomiques de Fe, Cr, et Zr qui font gonfler la maille du Fe augmentant ainsi le paramètre moyen de maille du Fe.

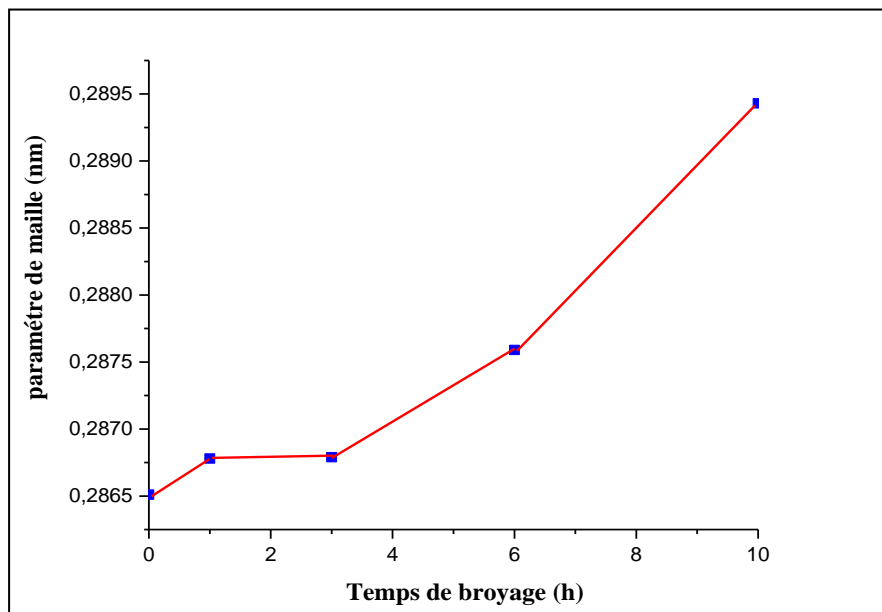


Figure IV.6. Evolution du paramètre de maille du fer en fonction de la durée de broyage.

IV.1.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de Williamson-Hall pour l'estimation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations, Pour ce qui est de la contribution à l'élargissement de pic de diffraction causé par l'instrument, nous avons utilisé un composé standard (Silicium polycristallin) ayant une structure ne donnant lieu à aucun élargissement dû à l'effet de taille ni à celui de la microdéformation. Ceci dans le but de permettre l'apparition seulement des élargissements des pics provenant des appareillages.

La figure (IV.7) montre le diffractogramme du composé utilisé (Silicium), correspondant à la fiche n° 27-1402.

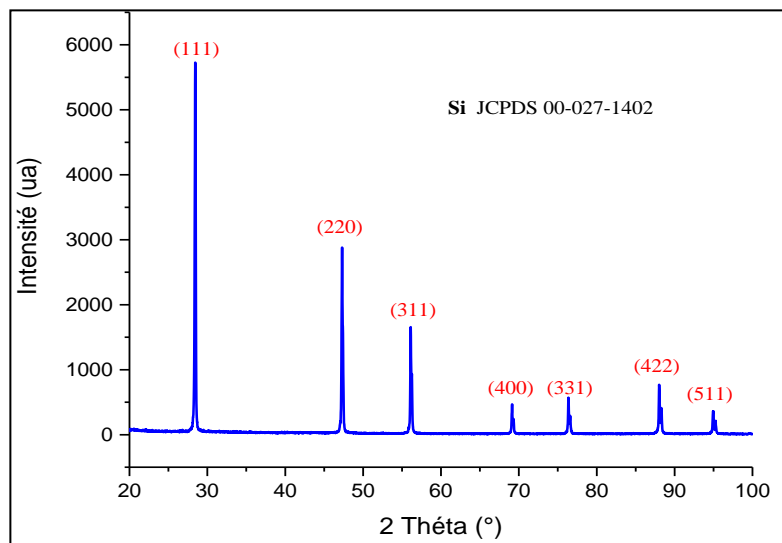


Figure IV.7. Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicium)

Les tailles moyennes des cristallites et les taux de microdéformations pour les différentes durées de broyage calculés par la méthode Williamson-hall sont rapportés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes durées de broyage.

Temps de broyage(h)	Tailles moyenne des cristallites (n m)	Taux de microdéformations ($\epsilon\%$)
0	116	0,07
1	72,5	0,5
3	68,7	0,4
6	52,3	0,5
10	27,8	0,69

À partir de ces valeurs, nous avons tracé les courbes représentées sur la figure IV.8 ci-dessous.

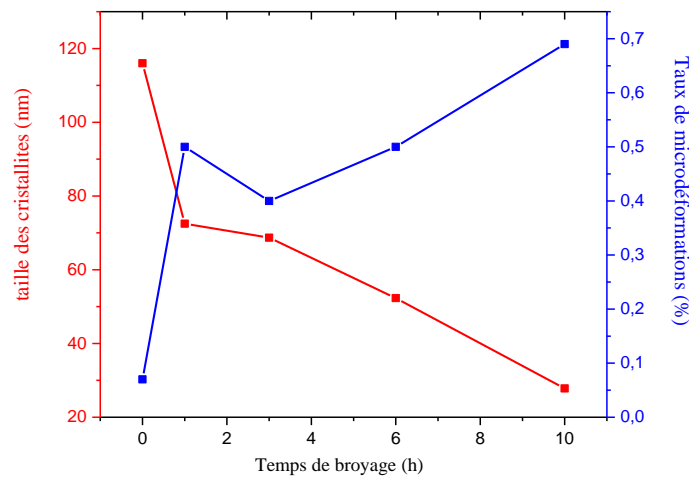


Figure IV.8. Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe 20%Cr1%Zr en fonction du temps de broyage.

Nous constatons sur ces courbes une diminution rapide de la taille des cristallites dès les premières heures de broyage. En effet elle passe de 116 nm pour le mélange Fe-20%Cr-1%Zr non broyé à une valeur de 72,5 nm après une 1h de broyage et continue à diminuer progressivement jusqu'à 27,8 nm après 10 h de broyage. Simultanément, le taux de microdéformations augmente après 1 h de broyage et diminue ensuite à 3 h puis augmente à nouveau. En effet, l'augmentation ou la réduction du taux de microdéformations sont souvent régies par deux effets combinés qui sont la fragmentation et le phénomène de relaxation des contraintes, engendrés par l'augmentation de la température à l'intérieur de la jarre de broyage. La fragmentation mène à une augmentation du taux de microdéformation tandis que l'élévation de la température conduit à une réduction de ce taux.

La formation de la solution solide Fe(Cr-Zr) dans le cas de mélange Fe-20%Cr-1%Zr obtenue par mécanosynthèse a été déjà observé à partir de 6 h de broyage et une taille des cristallites de l'ordre de 31 nm est calculée lors d'une étude sur l'élaboration d'alliage Fe-Cr nanostructuré par mécanosynthèse[85]. Par comparaison à l'étude citée, nous tenons à préciser que dans notre cas le début de la formation de la solution solide est observé à 1h de broyage et la formation complète obtenue après 10 h, avec une taille des cristallites de 27,8 nm. La diminution de la taille des cristallites et le début de la formation de la solution solide à ce

stade de broyage peut être attribué à l'ajout de 1% de Zr en masse qui contribue à une déformation plastique intense pour réduire d'avantage la taille des cristallites pendant le broyage à haute énergie. De plus comme l'addition de Zr pourrait augmenter la quantité des défauts cristallins lors de la déformation plastique, les atomes de Cr et Zr pourraient diffuser plus facilement dans le réseau du fer.

IV.2.Caractérisation structurale et microstructurale du mélange Fe-20%Cr-1%Zr après traitement de frittage

Les poudres non broyée et broyées 1h, 3h, 6h et 10heures transformées en pastilles par compaction uniaxiale à froid ont subi un frittage naturel à 1000 °C avec un maintien d'une heure dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de l'ordre de 10°C/min. Les produits frittés sont analysées par MEB et par DRX.

Pour nous assurer de la fiabilité des résultats de caractérisation structurale et microstructurale par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons ont été polis jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. La surface à polir est mise en contact avec une série successive de papier abrasif de granulométrie décroissantes (800,1000,1200,2400,et 4000) sous un jet d'eau pour éviter la surchauffe des surfaces polies. Ensuite, les échantillons subissent un polissage de finition jusqu'à l'obtention d'un aspect miroir de la surface.

IV.2.1.Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour mettre en évidence l'évolution structurale des échantillons broyés après traitement de frittage, nous avons effectué la superposition de tous les diffractogrammes obtenus. A partir de la figure obtenue (Fig. IV.9), nous constatons une augmentation de l'intensité des pics de diffraction accompagnée d'une diminution des élargissements par rapport à aux élargissements des raies des mélanges broyé non frittés. Ce qui est dû probablement à l'augmentation de la taille des cristallites après frittage à 1000C°.

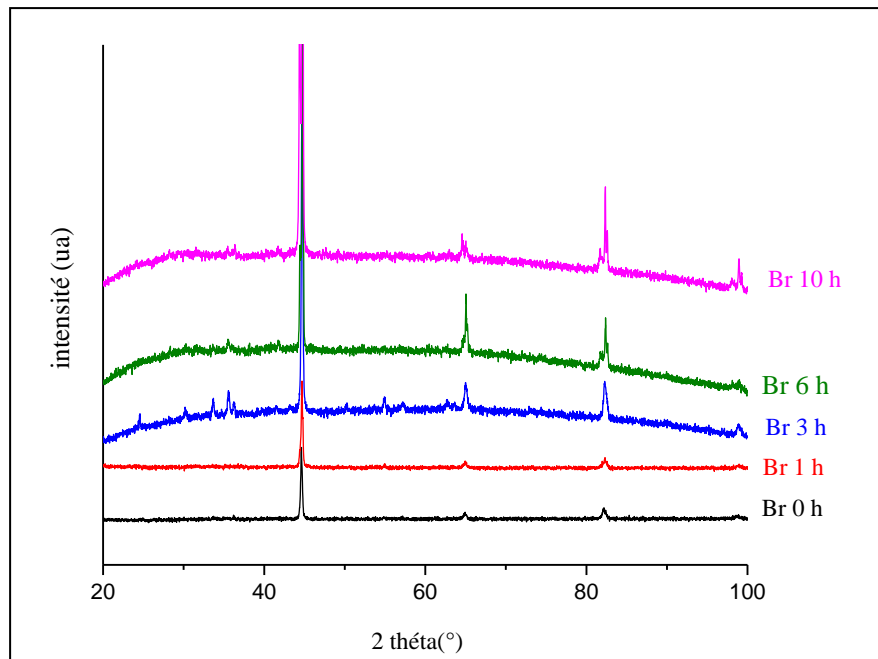


Figure IV.9. Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr frittés

La figure IV.10 montre la superposition des diffractogrammes de la nanostructure obtenue après frittage d'une heure à 1000 °C du mélange broyé pendant 10h. Cette figure montre clairement la présence des pics caractéristiques de Fe- α avec apparition de nouveaux pics mineurs de la phase intermétallique Fe₂Zr correspondant (fiche 98-063-4178). Ceci confirme que les atomes de Zr dissous ont réagi pour former la phase intermétallique Fe₂Zr pendant le frittage à 1000 °C.

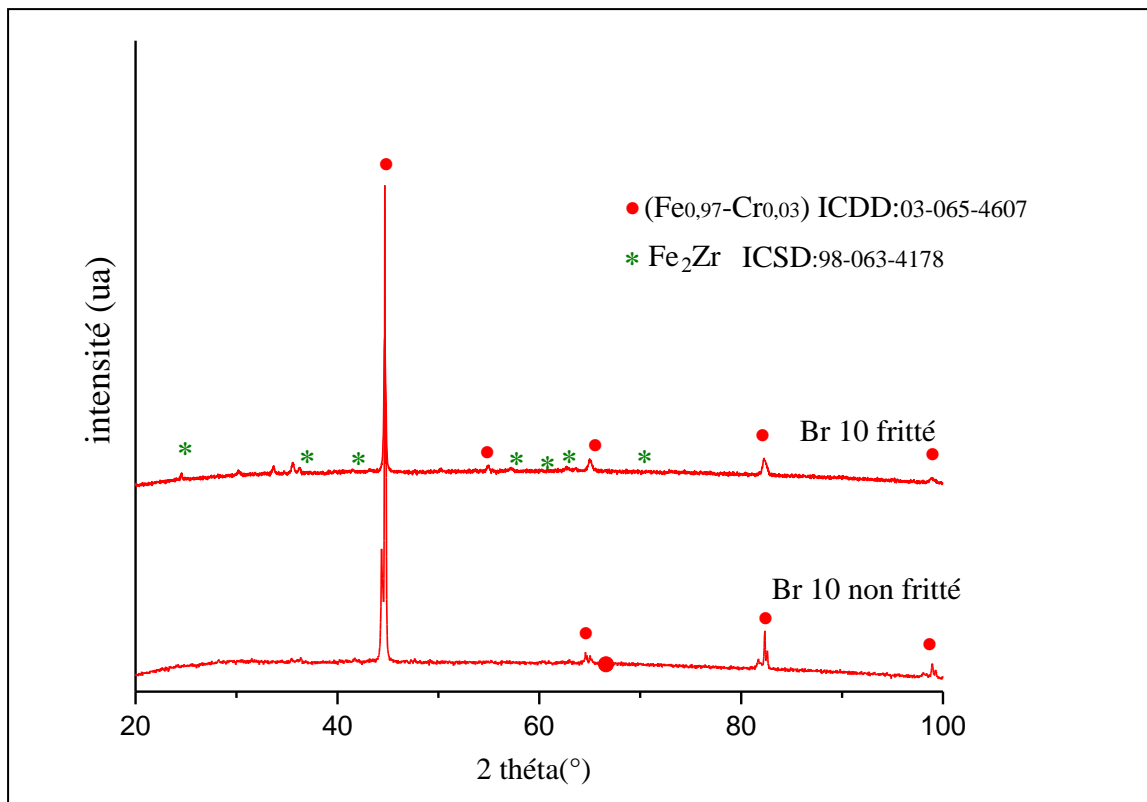


Figure IV.10. Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr broyé 10 h avant et après frittage

IV.2.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations

La taille moyenne des cristallites et les microdéformations dans les échantillons frittés ont été calculées par la même méthode utilisée pour les mélanges non frittés. Les résultats sont rapportés dans le tableau IV.3

Tableau IV.3 Valeurs moyennes des tailles des cristallites et des taux de microdéformations pour les échantillons frittés.

Temps de broyage(h)	Tailles moyenne des cristallites (n m)	Taux de microdéformations ($\epsilon\%$)
0	174	0,002
1	124,3	0,02
3	102,6	0,23
6	82,4	0,33
10	59	0,41

Pour voir l'influence du frittage sur la stabilité de la nanostructure formée, l'évolution de la taille des cristallites est représentée grâce à la superposition des courbes des taille calculées dans les mélanges broyés avant et après frittage (Tab.IV.4).

Tableau IV.4 : Comparaison entre la taille des cristallites avant et après frittage

Temps de broyage (h)	Taille des cristallites avant frittage (nm)	Taille des cristallites après frittage (nm)
0	116	174
1	72,5	124
3	68,7	102,6
6	52,3	82,4
10	27,8	59

La figure IV.11 montre l'évolution de la taille des cristallites après le frittage à 1000C°. L'évolution de la taille des cristallites avec la durée de broyage dans les échantillons frittés suit une tendance similaire pour les poudre broyées et non frittées. Nous remarquons que le mélange non broyé et les broyés 1h et 3h montrent une tendance au grossissement de grains relativement rapide et leurs taille des cristallites dépassent les 100 nm. Par contre, les échantillons broyés 6h et 10 h voient leurs cristallites maintenues dans la gamme de quelques dizaines de nanomètre après un frittage à 1000C°.

La stabilité thermique élevée des mélanges Fe-20%Cr-1%Zr broyés et frittés peut être attribuée à la stabilisation des grains de la matrice de fer à moins de 100nm en raison de la ségrégation des atomes de soluté, en particulier, par les atomes de Zr. La précipitation de la phase intermétallique Fe₂Zr peut également constituer un frein au grossissement de grains puisque cette phase constitue de nouveaux obstacles à la diffusion des lacunes et autres défauts de structure, l'une des forces motrices du grossissement de grains. Ce résultat signifie que l'association du Cr au Zr peut jouer un rôle clé pour l'obtention d'une stabilité de la nanostructure obtenue.

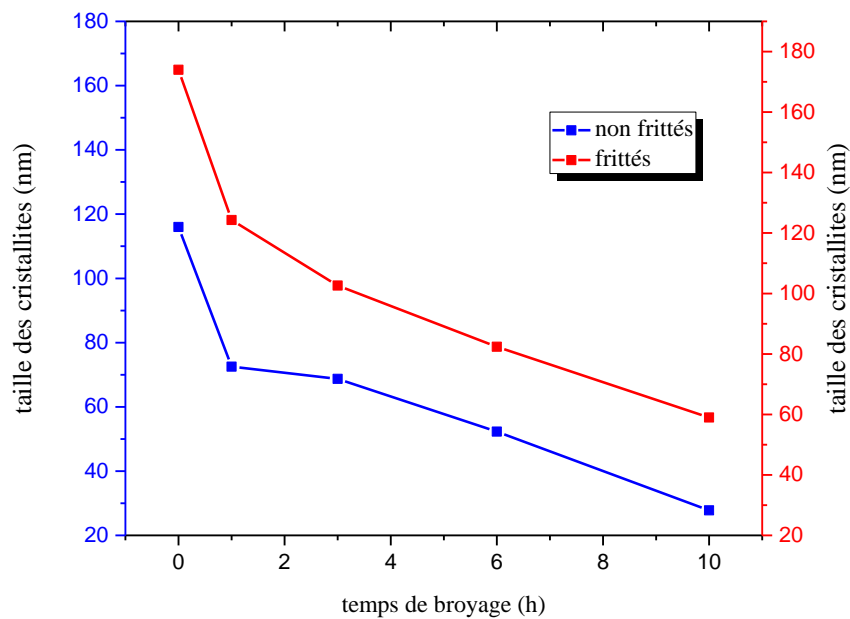


Figure IV.11. Évolution de la taille des cristallites avant et après frittage en fonction de temps de broyage

IV.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.11. Présente les différentes micrographies (MEB) en électrons rétrodiffusés des échantillons Fe-20%Cr-1%Zr broyés à différentes durées (0,1, 3,6 et 10 h) et frittés à 1000C°.

Ces micrographies mettent en évidence la présence de micropores de morphologies et tailles différentes relativement faibles. De plus des zones sombres, contenant des phases à éléments de nombre atomique Z faible sont observées et correspondant probablement à des oxydes.

La micrographie de l'échantillon broyé 10 h, obtenue à un plus fort grandissement, montre les zones sombres apparaissent aux joints de grains. Ce qui est probablement la phase intermétallique formée après le traitement de frittage.

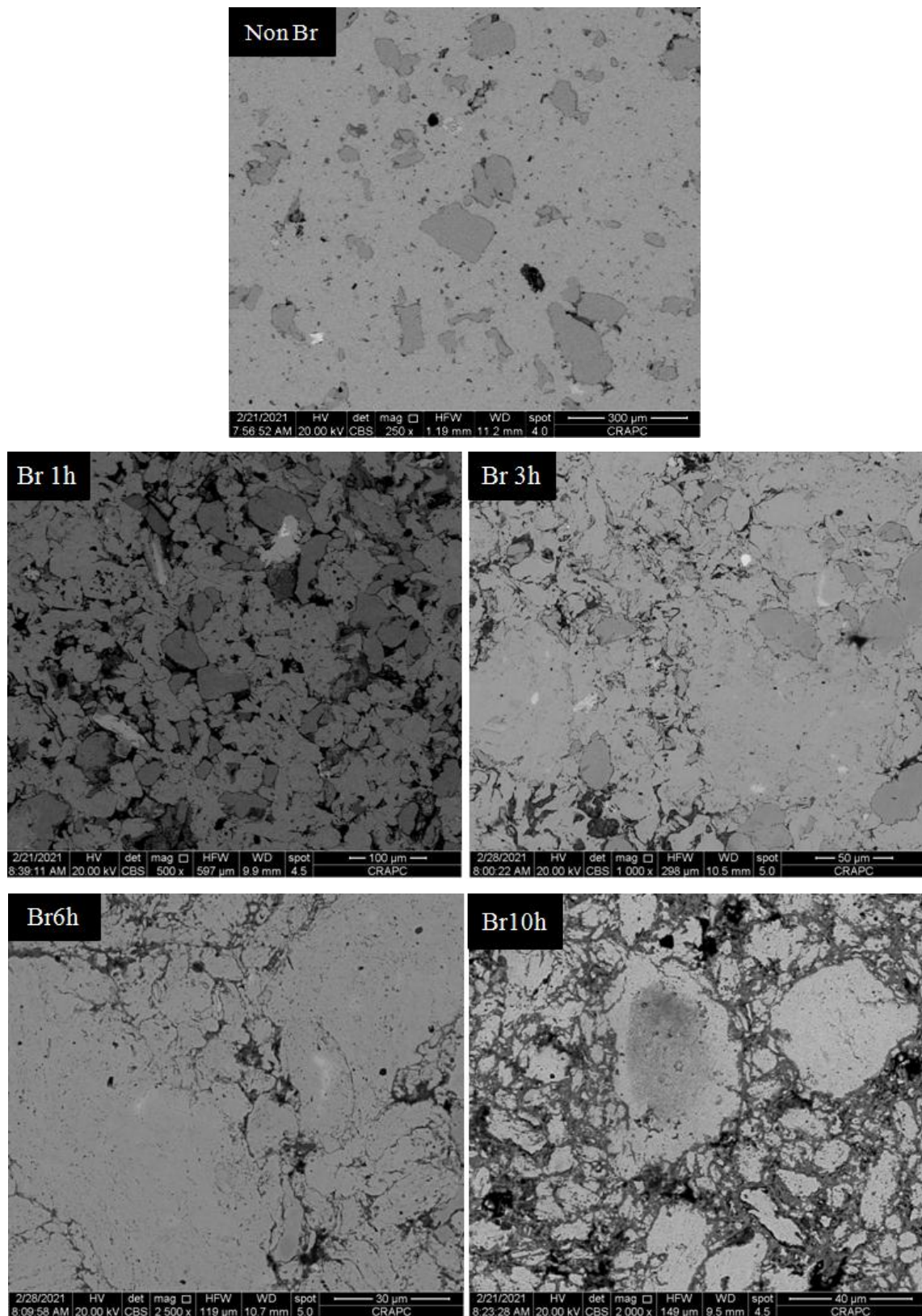


Figure IV.12. Micrographies MEB du mélange Fe-20%Cr-1%ZR broyé (0, 1,3, 6, et 10 heures) et fritté à 1000°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales d'un alliage Fe-20%Cr-1%Zr (% massique) élaboré par broyage à haute énergie ainsi que la stabilité de la nanostructure obtenue après frittage à haute température.

L'élaboration d'un alliage nanostructuré Fe-20%Cr-1%Zr a été réalisée avec succès dans un broyeur planétaire FritshPulverisette6 après plus de 6 heures de broyage.

En effet, l'étude de la morphologie des mélanges de poudre par microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer le changement de la forme et la taille des particules, ainsi les phénomènes de fracture, soudage et agglomérations qui se produisent lors du broyage. Grâce aux analyses par DRX, nous avons constaté le déroulement d'une réaction de synthèse lors du broyage ; réaction entre les différents éléments chimiques qui constituent le mélange initial (Fe, Cr et Zr) produisant une solution solide de Cr et Zr dans le Fe. Le calcul de la taille des cristallites a permis de révéler le caractère nanostructuré de cette solution solide puisque les valeurs obtenues sont inférieures à 100 nm et vont jusqu'à une valeur minimale de 27,8 nm après 10 heures de broyage. En parallèle, le paramètre de maille du Fe augmente de 0,28651 nm à 0,28943 nm (pour 10 h de broyage) ; preuve de l'insertion des atomes de Cr et de Zr dans le réseau du Fe. Le taux de microdéformations emmagasiné dans la structure augmente jusqu'à la valeur de 0,69 %.

Après un frittage naturel à 1000C° sous atmosphère d'argon, les alliages Fe-20%Cr-1%Zr broyés pendant 6h et 10h présentent une meilleure stabilité thermique comparativement aux autres échantillons. En effet, la faible augmentation de la taille moyenne des cristallites dans ces deux cas est attribuée à la présence de composé intermétallique de type Fe₂Zr dans la structure, révélée par analyse DRX.

En perspective, vu les résultats obtenus dans notre travail et ceux publiés récemment, nous proposons de procéder à des caractérisations permettant de révéler les propriétés mécaniques de l'alliage élaboré. Une autre perspective consiste à ajouter une faible proportion

d'éléments autres que le Zr –probable fragilisant vu la formation du composé intermétallique Fe_2Zr - et qui permettent la stabilisation de la nanostructure même après frittage.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. BARALIS, G. MAEDER, *Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, normalisation*, édition Nathan, (2005).
- [2] B. TOUGAS, *contributions à l'amélioration de l'usinabilité des pièces fabriquées par métallurgie des poudres à l'aide de particules de deuxième phase*, mémoire université Laval Québec, (2008).
- [3] R. GIRSCHING, *La métallurgie des poudres*, Edition la « revue d'optique », (1951).
- [4] J. BARRALIS, G. MAEDER, *Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, normalisation*, Edition Nathan, (2005).
- [5] B. Abeles, P.Sheng, M.D Coutts and Y.Arie, *Structural and electrical proprieties of granular metal-films*, Advantage Physics, vol. 24, pp.407-461, (1975).
- [6] L. OLMOS, *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète*, thèse du doctorat, institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [7] H. CHEMANI, *corrélation entre microstructure, processus de division, propriétés physiques dimensionnelles et surfaciques des poudres SnO₂ élaborées par voie chimique en vue de leurs application dans des domaines diversifiés (céramique)*, thèse de doctorat, université M'Hamed BOUGARA Boumerdes, (2007).
- [8] F. Toussaint, *Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres*, Institut National Polytechnique De Grenoble, (2001).
- [9] N. ABDELMOULA, *Comportement élasto-plastique incrémental des poudres ductiles: Simulation de l'écoulement plastique par la méthode des éléments finis multiparticules*, thèse de doctorat, université Grenoble Alpes (2016).
- [10] A. FRANCHON, *Métallurgie des poudres*, Institut des Matériaux Industriels (IMI), canada, (2002).

- [11] Q. Hien Bui, *Polycristaux à grain ultrafins élaborés par métallurgie des poudres : microstructures, propriétés mécaniques et modélisation micrométrique*, thèse de doctorat, université paris 13, (2008).
- [12] D. Bernache Assollant et J-P Bonnet, *Frittage : Aspects physicochimique : partie 1 : Frittage en phase solide*. AF6620. Techniques de l'ingénieur (2005).
- [13] T. Dung Do, *étude des liaisons entre éléments Nickel-Titane en vue d'élaboration de matériaux architecturés : réalisation, caractérisation, métallurgique et mécanique*, thèse de doctorat, université de Grenoble, (2014).
- [14] D. Bernache Assollant et J-P Bonnet, *Frittage : Aspects physicochimique : partie 2 : Frittage en phase solide*. AF6620. Techniques de l'ingénieur (2005).
- [15] M. F Ashby, *A first report on sintering diagrams*. Acta Metallurgica, (1974).
- [16] R. M. German. *Sintering Theory and Practice*, Wiley -VCH, (1996).
- [17] M.Desmond. *Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée*. Thèse : Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, (1991).
- [18] H. Fecht, J.Nanophase,G.C. Hadjipanayis , R. W. Siegel, Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [19] A.S. Edelstein, R.C.Cammarata, Institute of physics publishing, Bristol& Philadelphia (1996).
- [20] D. Carlac'H, Yves Hemery, *Etude prospective sur les nanomatériaux*, (2004).
- [21] M Ricaud *Les nanomatériaux : un enjeu majeur pour la sante et la sécurité au travail* INRS (2011).
- [22] R.W.Siegel, *Nanostructured Materials- mind over matter-*, Elsevier, Volume 3, Issues 1-6, (1993).

- [23] M. Ricaud S. Devel, *les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030*, INRS, Novembre (2015).
- [24] Gleiter, H., Prog. Master. Sci, 33 pp. 224. (1989).
- [25] S. Coste, *Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel*, thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [26] De Barbadillo .J.J, *Rebirth of mechanical alloying*, Key Engineering Materials 77-78. 187(1993).
- [27] J.S. Benjamin, *Metall. Trans*, 1- 2943(1970).
- [28] S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauss, and H. Gleiter, *Acta Mater.*25 -2485(1989).
- [29] S.Hansen, B. Larsen, S. Olsen, A. Baun. *Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. Nanotoxicology*; 1(3): 243-50 (2007).
- [30] C.C. Koch, DG. Narris, K. Lu and A. Inoue, *MRS Bull* 24 (2) 54(1999).
- [31] Y.M. Wang, MW. Chen, and F. Zhou, E. Ma. *Nature* 419 (31) 912(2002).
- [32] : C. de Sansal, *plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation*, thèse de doctorat, école centrale des arts et manufactures, Paris, 2007.
- [33] Sauthoff, G. (1994). *Plastic deformation. In Westbrook (éd.), Intermetallic Compounds, Principles and Praticice* (pp. 924-925). John Wiley and Sons.
- [34] T. Goldman and F. B. Pickering, *Iron. Steel. Inst.* **205** (1967).
- [35] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas. and D. Miracle, *Scripta Meter.* (2004).
- [36] G. W. Nieman, G. R. Weertman and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **6** (1991).
- [37] Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 51, 447-556.

- [38] Yin W. M., Whang S. H. and Mirshams R. A., *Acta Mater* 53 383. 2005
- [39] N.Boukherroub, *élaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux $Fe_{100-x}Al_x$* , mémoire de magister, université M'hamed Bougara Boumerdes, 2010
- [40] E.Gaffet, *Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development* Nanomaterials Research Group – UMR CNRS 5060, 2011
- [41] Opportunités et risques des nanomatériaux *Nanomatériaux synthétiques : impact et aspects de sécurité*, Fonds National Suisse De La Recherche Scientifique, 2017
- [42] J. S. Benjamin, (1970), *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying* . Metallurgical Transactions, vol. 1, no. 10, p. 2943-2951.
- [43] J. S. Benjamin and T. E. Volin , *Metall. Trans.*, 5 (1974) 1929.
- [44] I. Börner et J. Eckert, *Mat. Sci. Eng.*, A226-228, 541-545 (1997).
- [45] J. Eckert, L.Schultz, K.Urban, *J. Mater. Sci.* 76- 44(1991).
- [46] Kuhrt C, Schropf H, Schultz L, Arzt E. In: deBarbadillo JJ, et al., editors. *Mechanical alloying for structural applications*. Materials Park, OH: ASM International, 1993.
- [47] Kaloshkin SD, Tomlin IA, Andrianov GA, Baldokhin UV, Shelekhov EV. *Mater Sci Forum* 1997.
- [48] Hong LB, Bansal C, Fultz B. *Nanostructured Mater* 1994;4:949-56.
- [49] C. Suryanarayana *Intermetallics* 1995; 3-153.
- [50] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Prog. In Mat. Sci.* 46 (2001), 1-184
- [51] Chin Z-H, Perng T-P. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:121-6.
- [52] Kis-Varga, Beke DL. *Mater Sci Forum* 1996;225-227:465-70.
- [53] Ogino Y, Yamasaki T, Maruyama S, Sakai R. *J Non-Cryst Solids*;117-118(1990).
- [54] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, USA, (2004).

- [55] H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, 1-125(1992).
- [56] Florin Popa. *Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [57] M. Davis, B.T. Mc Dermott, C.C.Koch, *Metall. Trans.*, 19A- 2867(1988).
- [58] M. Hedin, J.P. Massoud, F. Danoix, *Influence of the quenching rate on the spinodal decomposition in a duplex stainless steel*, *Le J. Phys. IV* 6 (1996),
- [59] J. J. Heger. *The formation of sigma phase in 17 percent chromium steel*. In American Society for Testing Materials Special Techniques Publication, volume 110, Atlantic City, 1950.ASTM.
- [60] J .O.Andersson, B. Sundman. *Thermodynamic properties of the Cr-Fe system*. *Calphad*, 11 (1): 83-92, (1987).
- [61] J.M. Joubert, *Crystal chemistry and Calphad modeling of the δ phase*, *Progress in Materials Science* 53 528–583(2008).
- [62] A. Hishinuma, S. Isozaki, S. Takaki, K. Abiko, *Attractive characteristics of high-chromium iron-based alloys for nuclear reactor applications*, *Phys. Status. Solidi*. 160 431–436 (1997).
- [63] P.Brajech, M.Ananda Rao, H. C. Verma, *Mossbauer spectropic studies of Fe-20%Cr ball milled alloy*. *Hyperfine interact.* 169: 1259-1266, 2006.
- [64] Rajeev Gupta, R.K. Singh Raman, Carl C. Koch, *Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe–10Cr alloy*, *Materials Science and Engineering A* 494 (2008) 253–256.
- [65] Sébastien Paris, Frédéric Bernard, Eric Gaffet. *Elaboration d'un matériau nanostructuré FeAl par le procédé MAFAPAS*, Conférence Matériaux 2002.
- [66] J. Li, J. Wang, G. Yang, *On the stagnation of grain growth in nanocrystalline materials*, *Scr. Mater.* 60 (2009) 945–948.

- [67] C.C. Koch, *Structural nanocrystalline materials*, an overview, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1403–1414.
- [68] C.C. Koch, R.O. Scattergood, K.A. Darling, J.E. Semones, *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions*, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7264–7272.
- [69] C.C. Koch, R.O. Scattergood, B.K. VanLeeuwen, K.A. Darling, *Thermodynamic stabilization of grain size in nanocrystalline metals*, *Mater. Sci. Forum* 715 (2012) 323–328.
- [70] F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, *Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system*, *J. Phase Equilibria*. 23 (2002) 480–494.
- [71] C.C. Koch, R.O. Scattergood, M. Saber, H. Kotan, *High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: thermodynamic versus kinetic strategies*, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 1785–1791.
- [72] D.A. Porter, K.E., Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, 1992.
- [73] K.A. Darling, B.K. Vanleeuwen, C.C. Koch, R.O. Scattergood, *Thermal stability of nanocrystalline Fe-Zr alloys*, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 3572–3580.
- [74] M. Saber, H. Kotan, C.C. Koch, R.O. Scattergood, *Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions*, *Mater. Sci. Eng. A* 556 (2012) 664–670.
- [75] V.M. Suntharavel Muthaiah, Carl C. Koch, Suhrit Mula, *Thermal stability and mechanical properties of Fe-Cr-Zr alloys developed by mechanical alloying followed by spark plasma sintering*, *Journal of Alloys and Compounds* 856 (2020) 158266.
- [76] Pierre Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [77] L.E Alexander, *J. Appl. Phys.*, **21**, 126 (1950).

- [78] J.I. Langford and D.Louer, *Rep. Prog. phys*, **59**,131-234 (1996).
- [79] P. Scherrer and G. Wiss, *Nachr.Ges*, **98**, (1918).
- [80] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux 1, 2012.
- [81] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta. Metall.* 1, 22 (1953).
- [82] M.GRAFOUTE , *étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique*, thèse de doctorat, l'Université du Maine (2004).
- [83] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* 3, 223 (1958).
- [84] D.Louer, *microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X*, EDP sciences, Les Ulis, *J.Phys.IV France* 103(2003).
- [85] N .Durand, L.Bimbault, K.F.Badawi et ph.Goudeau, *mesure par diffraction des rayons X des microdéformations dans des films minces texturés d'Au*, *J.Phys.IV France* 4(1994)1025-1032.
- [86] ENTEGHAR Samir, *Élaboration d'un matériau Fe-Cr nanostructuré par mécanosynthèse : étude de la stabilité de la nanostructure*. Mémoire de master, université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (2016).