

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE 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 MAGISTER

SPÉCIALITÉ : GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION : SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

**ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES NANOSTRUCTURES
OBTENUES PAR ACTIVATION MÉCANIQUE DANS LES
MÉLANGES Fe-Cr**

PRÉSENTÉ PAR

AMIROUCHE Saïfi

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. OULD OUALI Mohand	Maitre de conférences A	U.M.M.T.O	Président
Mr. AZEM Said	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mr. HALEM Nacer	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Mr. CHAOUCHI Ahcène	Maitre de conférences A	U.M.M.T.O	Examineur

Année 2013-2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'élaboration, caractérisation et modélisation des matériaux (LEC2M) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur AZEM Said, professeur et directeur du laboratoire LEC2M, de m'avoir proposé ce sujet et d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques qui ont permis sa réalisation. Je le remercie également pour sa disponibilité, ses conseils et son parfait suivi me permettant de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également à monsieur OULD OUALI Mohand maitre de conférences à l'UMMTO qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Que messieurs HALEM Nacer, professeur à l'UMMTO, et CHAOUCHI Ahcène, maitre de conférence à l'UMMTO, soient remerciés d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de me soutenir pour mener à bien cette étude et pour toute la confiance qu'ils ont en moi depuis toujours.

J'adresse ma profonde reconnaissance à M^r NECHICHE Mustapha, M^{me} MOUDIR Dalila, M^{elle} LAMRANI Sabrina et M^{elle} ZALOUK Djedjigua pour leurs contributions, conseils et disponibilité.

Je remercie également les membres du laboratoire LEC2M pour leur gentillesse et leur bonne humeur, je leur témoigne ma sympathie.

Je ne peux omettre de remercier M^{elle} ZIANE Selma pour ses encouragements, sa disponibilité et son soutien moral durant toute cette période.

Mes remerciements vont également à mes collègues (Salem BOUDINAR, Tahar MERZOUK, Ali CHENNA, Sedik KHEFFACHE, Salem DAHLOUZ, Karima AOUDIA, Lilya AOUCHICHE et Kaissa AIT BACHIR).

Enfin, Je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- La mémoire de mes grands parents
- Mes très chers parents, pour leurs sacrifices et tout l'amour qu'ils me procurent, pour leur soutien et pour toutes ces longues années de persévérance pour qu'ils nous permettent de vivre dans le bonheur total.
- Mon adorable frère, Jugurtha, sa femme Razika et leurs deux adorables filles Mayssa et Asma.
- Ma sœur Chabha, son mari Ramdane et leurs enfants, Manel, Sofiane et Bilal.
- Ma seconde sœur Wissame et sa belle famille.
- Mon oncle paternel Said, sa femme Dahbia et leur fils Amine que je considère tout le temps comme un deuxième frère.

Sommaire

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

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définitions et généralités sur les nanomatériaux	4
I.3. Propriétés des nanomatériaux	5
I.3.1. Propriétés mécaniques	5
I.3.2. Propriétés électriques	7
I.3.3. Propriétés optiques.....	7
I.3.4. Propriétés magnétiques	7
I.3.5. Propriétés thermiques.....	7
I.3.6. Propriétés catalytiques	8
I.4. Classification des nanomatériaux	8
I.4.1. Nanomatériaux à zéro dimension (Clusters d'atomes)	9
I.4.2. Nanomatériaux à une dimension (Multicouches monocristallines).....	9
I.4.3. Nanomatériaux à deux dimensions (Film mince)	9
I.4.4. Nanomatériaux à trois dimensions.....	9
I.5. Constitution des nanomatériaux.....	10
I.5.1. Cœur de grain.....	10
I.5.2. Joints de grains.....	10
I.5.3. Lignes triples.....	12
I.6. Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	12
I.6.1. Elaboration par voie physique	13
I.6.2. Elaboration par voie chimique	13
I.6.3. Elaboration par méthodes mécaniques.....	13
I.6.3.1. Mécanosynthèse ou broyage mécanique à haute énergie.	13
I.6.3.2. Forte déformation.....	14
I.7. Domaines d'application des nanomatériaux	14
I.8. Effet des nanomatériaux sur la santé et l'environnement	15
I.8.1. Les impacts sur l'homme.	15
I.8.2. Les impacts sur l'environnement	16

Chapitre II : Broyage à haute énergie et états de l'art sur la mécanosynthèse des mélanges Fe-Cr

II.1. Broyage à haute énergie	17
II.1.1. Introduction et historique.....	17
II.1.2. Principe du broyage à haute énergie.....	17
II.1.3. Les principaux facteurs qui influent sur le broyage à haute énergie	19
II.1.4. Les différents types de broyeurs	19
II.2. Etats de l'art sur le broyage à haute énergie du mélange Fe-Cr	22
II.2.1. Introduction	22
II.2.2. Propriété physico-chimiques du fer et du chrome	22
II.2.2.1. Le fer.....	23
II.2.2.2. Le chrome	24
II.2.3. Diagramme de phase Fe-Cr	24
II.2.4. Elaboration des mélanges Fe-Cr nanostructurés par broyage à haute énergie	26
II.2.4.1. Effet du temps de broyage sur la nanostructure du mélange Fe-Cr.....	26
II.2.4.2. Effet de la température de recuit et le temps de maintien sur la nanostructure des mélanges Fe-Cr	28
II.2.4.3. Etude de la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe-Cr	29

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre III : Techniques expérimentales et matières premières

III.1. Caractérisation structurale et microstructurale.....	32
III.1.1. Diffraction des rayons X	32
III.1.1.1. Introduction	32
III.1.1.2. Principe de fonctionnement.....	32
III.1.1.3. Parties essentielles d'un diffractomètre à rayon X.....	34
III.1.1.4. Configurations θ - θ et θ - 2θ	35
III.1.1.5. Détermination de la distance inter réticulaire d_{hkl}	36
III.1.1.6. Evaluation de la taille des cristallites et des microdéformations par DRX.....	36
III.1.1.7. Méthodes d'analyses des profils des raies.....	37
III.1.1.8. Correction des élargissements dus à l'instrument.	41
III.2. Granulométrie laser	42
III.2.1. Principe de fonctionnement d'un granulomètre laser	42
III.2.1.1. Introduction	42
III.2.1.2. Principe de fonctionnement.....	42
III.3. Microscopie électronique à balayage	43
III.3.1. Principe de la microscopie électronique à balayage.....	43
III.3.1. Introduction et historique	43
III.3.2. Principe de fonctionnement d'un MEB.....	44
III.3.3. Constituants d'un MEB	45
III.3.3.1. Le canon à électrons	45

III.3.3.2. La colonne électronique	45
III.3.3.3. Le détecteur des électrons secondaires.....	46
III.3.3.4. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés	46
III.3.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS X).....	47
III.3.3.6. La formation de l'image	47
III.3.4. Interaction électrons/matière.	47
III.4. Matières premières	49
III.4.1. Analyse microstructurale.....	49
III.4.2. Microanalyse EDS X.....	50
III.4.3. Caractérisation structurale des poudres de départ	51
III.4.4. Analyse granulométrique	52
III.5. Élaborations des échantillons et procédures expérimentales	52
III.5.1. Description du broyeur Spex 8000M	52
III.5.2. Conditions de broyage.....	53
III.5.3. Traitement thermique des poudres broyées.....	54
III.5.4. Elaboration des pastilles par compression uniaxiale.....	54
III.5.5. Le four de traitement thermique.....	54
III.5.6. Polissage mécanique	55

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

IV.1. Mélange Fe20%Cr.	57
IV.1.1. Caractérisation microstructurale	57
IV.1.2. Analyse granulométrique	58
IV.1.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	60
IV.1.3.1. Caractérisation des mélanges broyés	60
IV.1.3.2. Calcul des paramètres cristallographiques.....	63
IV.1.3.2.1. Paramètre de maille.....	63
IV.1.3.2.2. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations	64
IV.1.4. Microanalyse EDS X	69
IV.1.4.1. Microanalyses ponctuelles	69
IV.1.4.2. Cartographie X.....	72
IV.1.5. Traitement de recuit des mélanges Fe 20%Cr	73
IV.1.5.1. Etude du mélange Fe20%Cr broyé 1h et recuit à 300, 500 et 700°C.	73
IV.1.5.1.1. Etude microstructurale.	73
IV.1.5.1.2. Microanalyse EDS X	74
IV.1.5.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	76
IV.1.5.1.4. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.....	79
IV.1.5.2. Etude du mélange Fe20%Cr broyé 50h et recuit à 300, 500 et 700°C.	80
IV.1.5.2.1. Etude microstructurale	80
IV.1.5.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	81
IV.1.5.2.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.....	84
IV.2. Mélange Fe 20%Cr 4%C	86
IV.2.1. Pourquoi le Graphite ?	86

IV.2.2. Etude microstructurale du graphite utilisé	86
IV.2.3. Analyse par DRX du graphite utilisé	87
IV.2.4. Analyse granulométrique du graphite	87
IV.2.5. Caractérisation microstructurale du mélange Fe20%Cr4%C	88
IV.2.6. Analyse granulométrique	90
IV.2.7. Analyse structurale.....	93
IV.2.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	93
IV.2.7.2. Calcul des paramètres cristallographiques.....	96
IV.2.7.2.1. Paramètre de maille.....	96
IV.2.7.2.2. Influence du graphite sur l'évolution du paramètre de maille du fer (110)	97
IV.2.7.2.2. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations	98
IV.2.7.2.3. Influence du graphite sur la taille des cristallites	100
IV.2.8. Microanalyse EDS X	101
IV.2.8.1. Microanalyses ponctuelles	101
IV.2.8.2. Cartographie X.....	103
IV.2.9. Traitement de recuit des mélanges Fe20%Cr4%C	104
IV.2.9.1. Etude du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h et recuit à 300, 500 et 700°C.	105
IV.2.9.1.1. Etude microstructurale.	105
IV.2.9.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	106
IV.2.9.1.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.....	108
IV.2.9.1.4. Influence de l'ajout de 4% en masse du graphite sur l'évolution à température de la taille des cristallites	110
IV.2.9.2. Etude du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50 h et recuit à 300, 500 et 700°C.	111
IV.2.9.2.1. Etude microstructurale	111
IV.2.9.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	112
IV.2.9.2.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.....	115
IV.2.9.2.4. Influence de l'ajout de 4% en masse du graphite sur l'évolution à température de la taille des cristallites	116
Conclusion et perspectives	118
Références bibliographiques	120
Annexe	

Liste des figures

Fig. I. 1. Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.....	6
Fig. I. 2. Relation entre la taille d'une nanoparticule d'or et sa température de fusion.	8
Fig. I. 3. Classification des nanomatériaux selon R.W. Siguel.	9
Fig. I. 4. Composition des nanomatériaux	10
Fig. I. 5. Image haute résolution du cœur de grain.	10
Fig. I. 6. Pourcentage d'atomes localisés dans les joints de grain en fonction de la taille des grains.....	11
Fig. I. 6. Types de configuration des atomes dans les joints de grain selon Gleiter	11
Fig. I. 7. Approche ascendante et approche descendante.....	12
Fig. II. 1. Schéma de principe du broyage à haute énergie.....	18
Fig. II. 2. Broyeur horizontal conventionnel	19
Fig. II. 3. Représentation du broyeur attriteur	20
Fig. II. 4. Exemple de broyeur vibratoire et ces accessoires.....	21
Fig. II. 5. Broyeur planétaire à bille P5 et P7	22
Fig. II. 6. Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température.....	23
fig. II. 7. Diagramme d'équilibre Fe-Cr.....	25
Fig. II. 8. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour les mélange Fe20%Cr et Fe10%Cr.....	26
Fig. II. 9. Evolution structurale du mélange Fe50%Cr en fonction du temps de broyage.....	27
Fig. II. 10. Evolution de la taille des cristallites et les microdéformations en fonction du temps de broyage.....	27
Fig. II. 11. Diffractogrammes Du mélange Fe10%Cr broyé 20h et recuit à 500, 600 et 700°C.....	28
Fig. II. 12. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de maintien à 500, 600 et 700°C	29
Fig. II. 13. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.....	30
Fig. II. 14. Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la température de recuit.....	30
Fig. III. 1. Diffractomètre utilisé (Bruker D8).....	33
Fig. III. 2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).....	33
Fig. III. 3. Schéma d'une source à rayons X	34
Fig. III. 4. Le Goniomètre.	35
Fig. III. 5. Représentation schématique de la configuration θ - θ et θ -2 θ	35
Fig. III. 6. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies.....	37
Fig. III. 7. Schéma du principe du granulomètre laser.	43
Fig. III. 8. Image du microscope électronique à balayage utilisé.	43
Fig. III. 9. Schéma de principe d'un MEB.	45
Fig. III. 10. schéma d'un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley	46

Fig. III. 11. Schéma du principe du balayage et la formation de l'image.....	47
Fig. III. 12. Poire d'interaction et les différents signaux émis lors d'une interaction électron/matière.	48
Fig. III. 13. Evolution de la forme et de la profondeur de la poire d'interaction en fonction de la tension accélératrice dans le cas d'un échantillon de fer.	48
Fig. III. 14. Micrographies MEB des poudres initiales	50
Fig. III. 15. Microanalyses EDS effectuées sur les particules des poudres de fer et chrome.	51
Fig. III. 16. Diffractogrammes des poudres initiales.....	51
Fig. III. 17. Courbes granulométriques des poudres de fer et de chrome	52
Fig. III. 18. Broyeur de type Spex 8000M.....	53
Fig. III. 19. Schéma du dispositif de compression uniaxiale.....	54
Fig. III. 20. schéma du four de traitement thermique de frittage.....	55
Fig. III. 21. La polisseuse à disque.....	56
Fig. IV. 1. Observations MEB des mélanges Fe20%Cr broyés	58
Fig. IV. 2. Courbes granulométriques des mélanges Fe20%Cr broyés.....	59
Fig. IV. 3. Evolution de la taille des particules des mélanges en fonction du temps de broyage.	60
Fig. IV. 4. Diffractogrammes obtenus pour le mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.....	61
Fig. IV. 5. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.	62
Fig. IV. 6. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.....	63
Fig. IV. 7. Evolution du paramètre de maille du fer en fonction du temps de broyage.	64
Fig. IV. 8. Diffractogramme de l'échantillon étalon « Si ».	65
Fig. IV. 9. Représentation du carré de la largeur intégrale en fonction de $\tan \theta$ et sa courbe de tendance.....	66
Fig. IV. 10. Largeur intégrale instrumentale en fonction de l'angle de diffraction.	67
Fig. IV. 11. Représentation de la droite de Williamson-Hall dans le cas du mélange broyé 3h.....	67
Fig. IV. 12. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr.	69
Fig. IV. 13. Microanalyses ponctuelles sur les grains du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 20h et 50h.....	70
Fig. IV. 14. Cartographie X réalisée sur les grains du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 20h et 50h.	72
Fig. IV. 15. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr broyé 1 heure et recuits à 300, 500 et 700°C.....	74
Fig. IV. 16. Microanalyses ponctuelles sur la surface d'un grain du mélange Fe20%Cr recuit à 700°C.....	75
Fig. IV. 17. Cartographie X réalisées sur un grain du mélange Fe20%Cr broyé 1 heure et recuit à 700°C.....	75
Fig. IV. 18. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 1h.....	77
Fig. IV. 19. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 1h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C.....	78
Fig. IV. 20. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 1h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C.	78
Fig. IV. 21. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr broyé 1h et recuit à 300°C.....	79
Fig. IV. 22. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 1h en fonction de la température de recuit.	79

Fig. IV. 23. Micrographies MEB des mélanges broyés 50 heures et recuits à 300, 500 et 700°C	81
Fig. IV. 24. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 50h	82
Fig. IV. 25. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 50h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C	83
Fig. IV. 26. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 50h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C	83
Fig. IV. 27. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr broyé 50h et recuit à 300°C	84
Fig. IV. 28. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 50h en fonction de la température de recuit.	84
Fig. IV. 29. Micrographies MEB du graphite utilisé.	86
Fig. IV. 30. Diffractogramme du graphite initial.	87
Fig. IV. 31. Courbe granulométrique superposée à celle du volume cumulé du graphite initial.	87
Fig. IV. 32. Superposition des courbes granulométriques du fer, chrome et graphite.	88
Fig. IV. 33. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr4%C en fonction du temps de broyage	89
Fig. IV. 34. Courbes granulométriques superposées aux courbes du volume cumulé pour le mélange Fe20%Cr4%C en fonction du temps de broyage.	91
Fig. IV. 35. Evolution de la taille des particules constituant 50% du volume des mélanges en fonction du temps de broyage.	92
Fig. IV. 36. Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage pour les mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C.	93
Fig. IV. 37. Diffractogramme du mélange Fe20%Cr4%C non broyé.	93
Fig. IV. 38. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr4%C	94
Fig. IV. 39. Diffractogrammes du mélange Fe 20%Cr 4%C en fonction du temps de broyage.	95
Fig. IV. 40. Evolution du pic le plus intense en fonction du temps de broyage.	96
Fig. IV. 41. Evolution du paramètre de maille du fer suivant la direction [110] en fonction du temps de broyage.	97
Fig. IV. 42. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage	97
Fig. IV. 43. Représentation de la courbe de Williamson-Hall dans le cas du mélange broyé 10h.	98
Fig. IV. 44. Taille moyenne des cristallites et taux de microdéformation en fonction du temps de broyage pour le mélange Fe20%Cr4%C.	100
Fig. IV. 45. Superposition de l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage pour les mélange Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C.	100
Fig. IV. 46. Microanalyses ponctuelles sur les grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h.	102
Fig. IV. 47. Cartographie X réalisées sur des surfaces des grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h.	104
Fig. IV. 48. Micrographies MEB du mélange broyé 1 heure et recuit à 300, 500 et 700°C.	105
Fig. IV. 49. Diffractogrammes de mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h	107

Fig. IV. 50. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C.....	108
Fig. IV. 51. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C.....	108
Fig. IV. 52. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h et recuit à 300°C.....	109
Fig. IV. 53. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h en fonction de la température de recuit.....	109
Fig. IV. 54. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit pour les deux mélanges Fe20%C et Fe20%Cr4%C broyés 1h.....	110
Fig. IV. 56. Micrographies MEB des mélanges broyés 50 heures et recuits à 300, 500 et 700°C	112
Fig. IV. 57. Diffractogrammes de mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h	114
Fig. IV. 58. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C.....	114
Fig. IV. 59. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C	115
Fig. IV. 60. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h et recuit à 500°C.	115
Fig. IV. 61. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h en fonction de la température de recuit.....	116
Fig. IV. 62. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit pour les deux mélanges Fe20%C et Fe20%Cr4%C broyés 50h.....	117

Liste des tableaux

Tableau. I. 1. Domaines d'applications par type de nanomatériaux.	15
Tableau. II. 1. Caractéristiques du fer.	23
Tableau. II. 2. Caractéristiques du chrome.	24
Tableau. III. 1. Distances inter réticulaires en fonction des paramètres des mailles.	36
Tableau. III. 2. Type de correction en fonction du facteur de forme ϕ	41
Tableau. III. 3. Provenance et pureté des poudres utilisées.	49
Tableau. III. 4. Conditions expérimentales du broyage.	53
Tableau. IV. 1. Résultats d'analyse granulométrique du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.	60
Tableau. IV. 2. Valeurs de θ , d_{hkl} et a en fonction du temps de broyage pour le pic (110) du fer.	64
Tableau. IV. 3. θ et largeur intégrale pour chaque pic de diffraction du Si étalon.	65
Tableau. IV. 4. Largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffractions.	66
Tableau. IV. 5. Paramètres cristallographiques correspondants à chaque pic de diffraction en fonction du temps de broyage.	68
Tableau. IV. 6. Résultats de la quantification des éléments Fe et Cr.	71
Tableau. IV. 7. Résultats d'analyse granulométrique de Fe20%Cr4%C broyé 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.	92
Tableau. IV. 8. Valeurs de θ , d_{hkl} et a en fonction du temps de broyage pour la raie (110) du fer.	96
Tableau. IV. 9. Paramètres cristallographiques pour chaque pic de diffraction et pour chaque temps de broyage.	99
Tableau. IV. 10. Résultats de la quantification des éléments Fe et Cr.	103

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction

Les nanomatériaux, communément appelés matériaux nanostructurés, sont des solides dans lesquels un de leurs paramètres (orientation du réseau cristallin, composition chimique, densité atomique,...) varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres. On peut distinguer diverses formes de nanomatériaux. En effet, ils peuvent se présenter sous forme de films minces ou multicouches nanométriques, sous forme de poudres (particules microniques constituées de grains nanométriques), on peut les trouver également sous forme d'alliages nanocristallins (nanograins cristallins dans une matrice amorphe) et sous forme de clusters dispersés dans une matrice.

Les considérables progrès scientifiques et techniques, réalisés ces dernières années, permettent de synthétiser et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. A cette échelle, les propriétés mécaniques, physiques et chimiques changent d'une façon extraordinaire et donnent lieu à des propriétés souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, ouvrant ainsi des champs d'application nouveaux. La compréhension et la maîtrise des propriétés des solides à une échelle plus petite constituent un objectif de recherche universel et fondamental dont le but est l'obtention d'un matériau aux propriétés contrôlées.

La synthèse des nanomatériaux à taille de grains parfaitement maîtrisée et leurs caractérisations structurales, morphologiques et chimiques sont deux étapes essentielles et inévitables pour comprendre leur comportement à l'échelle nanométrique. Dans les pays industrialisés, l'élaboration des matériaux nanostructurés à partir de mélange de poudres est classée non seulement comme l'un des procédés les plus perfectionnés de mise en forme des métaux, mais aussi comme un moyen puissant de synthèse des matériaux nouveaux qu'exigent les techniques de pointe telles que l'industrie de l'énergie nucléaire, médicale, l'énergie, l'environnement, l'électronique, la chimie, l'électrotechnique et les réalisations aérospatiales.

L'élaboration des nanomatériaux repose sur des voies très variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer entre autres la méthode chimique (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe et la mécanosynthèse (broyage mécanique à haute énergie) que nous avons choisi d'utiliser lors de notre étude.

Le broyage à haute énergie est défini en tant que procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par une succession de chocs mécaniques. Il permet d'une part l'élaboration d'alliages à partir d'un mélange d'éléments chimiques et d'autre part l'obtention des poudres de mélange nanostructurées. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à

industrialiser. Les procédés de production de poudres nanométriques doivent maîtriser certaines de leurs caractéristiques de base telles que la taille, la distribution en taille, la morphologie, la composition chimique, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres à leurs applications (contrôle de la réactivité, des propriétés optiques, mécaniques,...).

Malgré les progrès enregistrés dans l'étude des matériaux nanostructurés, obtenus par cette méthode (mécanosynthèse), l'obtention d'un échantillon propre, bien défini, implique une optimisation et un contrôle d'un certain nombre de paramètres ou de variables de broyage pour obtenir le produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc un choix judicieux des conditions expérimentales tel que le temps, la vitesse du broyage, la composition chimique...etc.

La stabilité à température de l'aspect nanostructural constitue un véritable problème pour la communauté scientifique travaillant dans ce domaine. En effet, La densification par traitement thermique des mélanges nanostructurés obtenus par mécanosynthèse engendre la grosseur du grain ce qui, en principe, doit être évité pour obtenir des matériaux massifs nanostructurés. L'ajout de certains éléments chimiques à de faibles quantités massiques ou atomiques a pu, dans certains cas, stabiliser la nanostructure à des températures plus ou moins élevées.

Notre travail est orienté, dans un premier temps, sur l'élaboration par mécanosynthèse et caractérisation des nanostructures d'un mélange de poudre de fer et de chrome (Fe20%Cr) et étudier, ensuite, la stabilité de sa nanostructure à température. Le choix du mélange Fe-Cr est justifié par sa large utilisation dans différents domaines de la vie courante. Les alliages Fe-Cr sont très connus depuis longtemps et sont utilisés dans plusieurs domaines tel que la chimie, la pétrochimie, l'aéronautique et dans la conception des réacteurs nucléaires. La présence du chrome confère à ces alliages une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion dans différents milieux agressifs. En effet, au contact de l'oxygène, le chrome s'oxyde pour former une couche passive en surface, continue, compacte et réfractaire. Un ajout de 4% en masse de graphite a été envisagé en vue de la formation des carbures de fer et de chrome ou des carbures mixtes. Ces carbures étant très stables à température et précipitent aux joints de grains en atténuant fortement leurs grossissement lors du chauffage.

La caractérisation de nos mélanges a fait l'objet de l'utilisation de plusieurs techniques d'investigation. En effet, l'évolution microstructurale des poudres broyées a été étudiée par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS X). La distribution de la taille des grains a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser et un diffractomètre de rayons X a permis l'étude de la structure cristalline de nos mélanges.

Quatre chapitres composent essentiellement notre mémoire :

- Le premier traite les généralités sur les nanomatériaux, et donne un aspect global sur leurs principales propriétés spécifiques. Un accent sera mis sur leurs compositions, leurs méthodes d'élaborations ainsi que leurs applications dans différents domaines. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'effet des nanomatériaux sur la santé et l'environnement.
- Le deuxième chapitre décrit le procédé d'élaboration utilisé dans cette étude (broyage mécanique à haute énergie), les propriétés du système étudié (Fe-Cr) et résume un état de l'art sur l'élaboration par mécanosynthèse des mélanges Fe-Cr nanostructurés et l'étude de leur stabilité à température.
- Le troisième chapitre est consacré à la description de la préparation des échantillons ainsi que les techniques d'analyses et de caractérisations utilisées comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la granulométrie laser. Il traite également les résultats d'analyses des matières premières utilisées.
- Dans le dernier chapitre, nous exposons l'ensemble des résultats de mécanosynthèse et de l'évolution de la nanostructure en fonction de la température de traitement thermique.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale récapitulant l'essentiel des résultats obtenus tout en envisageant des perspectives à notre travail.

Partie I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

GÉNÉRALITÉS SUR LES

NANOMATÉRIAUX

Généralités sur les nanomatériaux

Dans ce chapitre nous présentons quelques généralités sur les nanomatériaux et nous exposerons leurs propriétés, leurs structures, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les divers domaines.

I.1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, un effort important, dans le domaine de la recherche, sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de formes contrôlées à l'échelle nanométrique constitue un but très important pour de nombreuses applications dans des domaines très variés.

Les nanomatériaux représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein extension. Ils sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle qui s'explique par plusieurs facteurs notamment les progrès des techniques de la microscopie qui permettent de voir la matière jusqu'aux dimensions de l'atome. Ceci a rendu l'univers des nanomatériaux et leur réalité plus palpables. A cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales (mécaniques, structurales, optiques, électroniques et magnétiques) différentes de celles des matériaux massifs.

I.2. Définitions et généralités sur les nanomatériaux

Le terme nanomètre (provenant du grec nanos « nain ») a été officialisé comme une sous-unité du mètre en 1956. Il représente un milliardième de mètre ou 10^{-9} mètre, noté nm.

La définition du terme « nanomatériau » a été l'objet de nombreuses discussions et propositions au plan européen et international. En effet, le comité de normalisation ISO TC 229 a défini en 2010 les nanomatériaux comme des matériaux comportant au moins une dimension à l'échelle nanométrique (au moins une dimension est comprise approximativement entre 1 et 100 nm).

La Commission européenne a également proposé très récemment une définition du terme «nanomatériau» comme matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, et dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm.

Les nanomatériaux présentent de nombreux champs d'applications, dans les domaines de la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, ...) [1], de la nanoélectronique (nano composants, capteurs solaires, nano-mémoires) [2,3], des télécommunications [4], de la catalyse chimique [5]. Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire diffèrent de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'on appelle aujourd'hui les nanosciences. Les nanotechnologies en constituent la branche la plus appliquée, elles s'intéressent à la conception, production,

caractérisation, et l'application de structures et de dispositifs obtenus par un contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique.

I.3. Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions [6]. Les nouvelles propriétés des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux qui peuvent se manifester individuellement, intervenir de manière synergique ou entrer en compétition.

- **L'effet de confinement**

Il conduit à des propriétés électroniques, magnétiques et optiques différentes de celles connues sur les matériaux massifs de même composition. La modification de la structure électronique des métaux et semi-conducteurs est l'exemple le plus connu. Les métaux et alliages perdent leur comportement métallique et donc leur conductivité électrique au dessous d'une certaine taille.

- **La multiplication des surfaces et interfaces**

La proportion des atomes de surface peut atteindre 50 % pour une particule de 3 nm. Il en résulte une réactivité très élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable. Cette énergie est capable de stabiliser des phases métastables ou des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression.

- **Intensification des interactions**

On obtient des propriétés particulières par le couplage à l'échelle nanométrique de deux matériaux différents.

I.3.1. Propriétés mécaniques

a- Malléabilité

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité. La figure I.1 présente un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid. Des céramiques nanostructurées peuvent également être mises en forme par déformation superplastique. Les industriels japonais « Mitsubishi Gas » et « NGK » et américains « Lockheed » s'appuient sur cet effet pour un certain nombre de leurs applications.

Les nanomatériaux permettent aussi d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

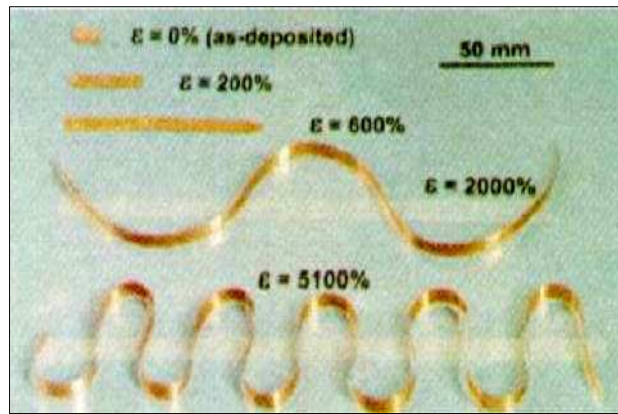


Fig. I.1. Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.

b- Dureté

Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocations est très faible par rapport à la fraction des joints des grains et des joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante.

La dureté Vickers d'un alliage FeAl est de 251 pour une taille des grains de 16 nm alors qu'elle est de 140 à 150 pour une taille des grains de 10 μm .

c- Limite élastique

La limite élastique (R_e) des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Cette limite est quantifiée par la loi de Hall-Petch.

$$R_e = R_{e_0} + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (\text{I. 1})$$

R_{e_0} : Limite élastique du monocristal

K : Coefficient

d : Diamètre du grain.

La croissance de la limite élastique avec la diminution de la taille du grain s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile. Le phénomène a été décrit par A.H. Cottrell [7] comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains qui constituent un obstacle à leur propagation. Des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin.

I.3.2. Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules modifie de façon remarquable la conductivité électrique des matériaux réputés isolants. Il a été remarqué que l'ajout de 15% de nanoparticules (nano-feuillet) de carbone à une matrice d'alumine augmente considérablement sa conductivité électrique. Cette dernière passe d'environ 100 S/m, pour la matrice nue à 3345 S/m pour le matériau chargé.

I.3.3. Propriétés optiques

Les agrégats métalliques de taille nanométrique, sont connus et exploités pour leurs propriétés optiques spectaculaires [8,9]. Les nanoparticules d'or qu'on obtient par synthèse chimique, une fois diluées en solution, elles présentent des couleurs variées, allant du rouge au violet lorsque leur taille diminue. L'interaction de la lumière du soleil avec l'atmosphère est un exemple bien explicite des propriétés optiques des nanoparticules. En effet, cette interaction se traduit par la dispersion de la lumière du soleil par les molécules de gaz de l'atmosphère et les particules nanométriques en suspension (aérosols) ce qui donne lieu à un ciel bleu, des nuages blancs et divers phénomènes optiques tels que les arcs-en-ciel ou les aurores solaires [10].

I.3.4. Propriétés magnétiques

Les grandes différences entre les propriétés magnétiques d'un matériau massif et de son équivalent nanométrique peuvent être constatées. Les éléments ferromagnétiques, tels que le fer, le cobalt ou le nickel voient leurs propriétés magnétiques s'intensifier avec la diminution du nombre d'atomes dans la structure, jusqu'à atteindre la taille d'un monodomaine. [11-12].

Dans les systèmes confinés nanométriques, comme les nanoparticules ou les nanofils dont le diamètre ne comprend que quelques atomes, le degré de coordination et le nombre de liaisons réduits favorisent des états électroniques plus localisés, des bandes plus fines et donc de plus grandes densités d'état. Ceci conduit à des comportements magnétiques très importants. Plusieurs métaux nobles 4d ou 5d comme le platine, le palladium et l'or ont présenté expérimentalement des comportements ferromagnétiques lorsqu'ils sont sous la forme de nanoclusters, de fils ou même sous forme de couches atomiques bidimensionnelles, alors que leur forme macroscopique est diamagnétique ou paramagnétique [13]. Des études théoriques et expérimentales ont montré qu'en deçà d'une certaine taille, les nanoparticules révèlent des moments magnétiques importants correspondant à la présence de plusieurs spins d'électrons non appariés.

I.3.5. Propriétés thermiques

Une diminution de la taille d'une particule entraîne une diminution de la température de transition entre l'état solide et l'état liquide (température de fusion) dans la plupart des matériaux. [14, 15]. Les atomes de surface ont un nombre de coordination plus bas, ils sont dans un état métastable. Plus le nanocristal est de taille réduite, plus la contribution de

l'énergie de surface à l'énergie totale du système augmente, et donc, plus la température de fusion est diminuée.

Expérimentalement, il a été observé que l'origine du processus de fusion se déclenche sur les atomes de surface puis se propage de proche en proche aux autres atomes. [16]

La figure I.2. présente l'évolution de la température de fusion en fonction de la taille d'une nanoparticule d'or.

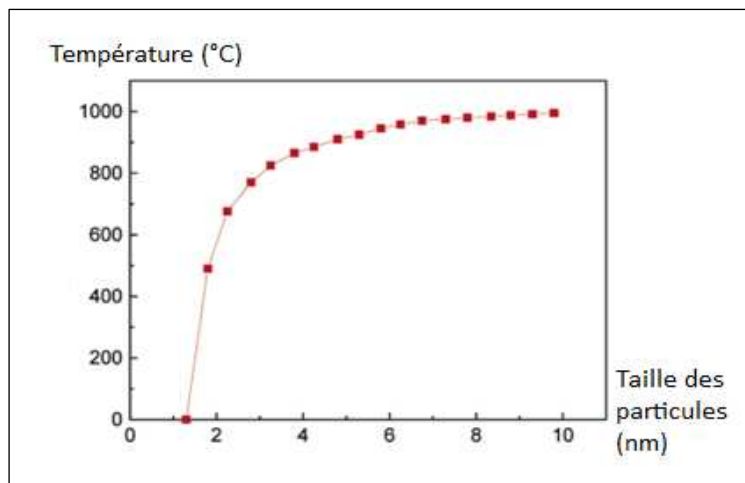


Fig.I.2. Relation entre la taille d'une nanoparticule d'or et sa température de fusion. [17]

I.3.6. Propriétés catalytiques

Lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'atomes de surface par rapport au volume augmente. Les atomes de surface, de coordination plus basse que les atomes de cœur, sont aussi plus réactifs. Cette réactivité des nanoparticules est mise à profit dans un très grand nombre de réactions catalytiques [17] parmi lesquelles on peut citer les réactions d'hydrogénation, [18] les couplages C-C, [19] l'oxydation du CO, [20] du méthanol [21] ou de l'éthanol [22].

I.4. Classification des nanomatériaux

On distingue dans la littérature plusieurs classifications des nanomatériaux. Elles sont basées sur la dimension de la phase ou des phases nanométriques (0, 1, 2 ou 3) selon qu'il s'agisse respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes ou de nanograins assemblés en volume. La figure I.3 illustre les différentes classes des nanomatériaux selon R.W.Siguel [23].

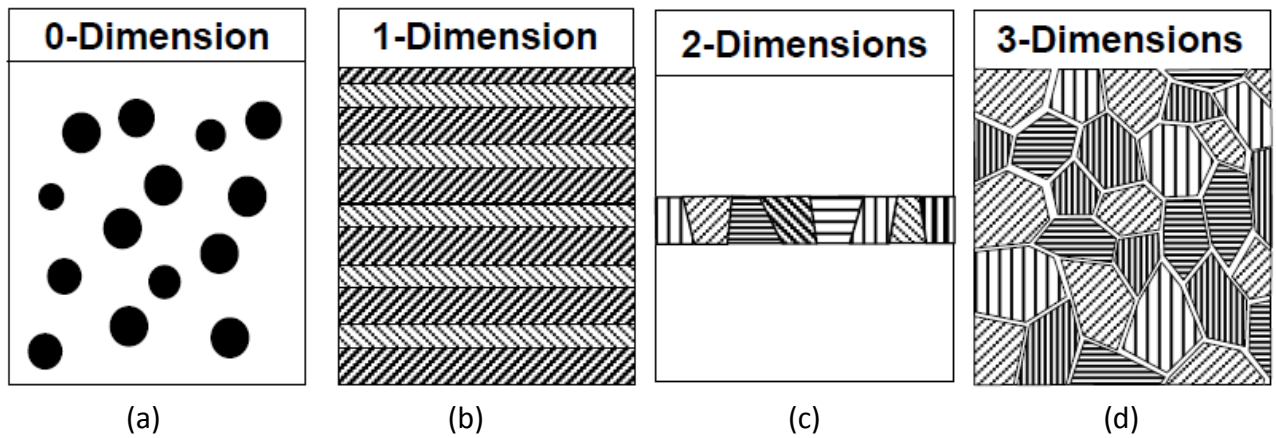


Fig. I.3. : Classification des nanomatériaux selon R.W. Siguel. [23]

- (a) nanoparticules ou amas d'atomes.
- (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.
- (c) couches simples nanostructurées.
- (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D.

I.4.1. Nanomatériaux à zéro dimension (Clusters d'atomes)

Dans ce cas, le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace. Il ne présente aucune dimension micro ou macrométrique. Cette catégorie regroupe les clusters d'atomes ou les nanoparticules généralement obtenues à partir d'une phase vapeur sursaturée. Le terme cluster est souvent réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules.

I.4.2. Nanomatériaux à une dimension (Multicouches monocristallines)

Les matériaux nanocristallins à une dimension (1D) sont constitués d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique. Dans ce cas il convient de considérer les nanofils et les nanotubes.

I.4.3. Nanomatériaux à deux dimensions (Film mince)

La nanostructure à deux dimensions est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Les propriétés d'une couche sont liées à la nature du substrat et à l'interface [24]. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de plusieurs nanocouches pour changer les propriétés de surface sur le plan mécanique (dureté), thermique (résistance à la chaleur, isolation), chimique (résistance à la corrosion), biologique, électronique, magnétique ou optique. Ces revêtements sont fabriqués par dépôt physique ou chimique.

I.4.4. Nanomatériaux à trois dimensions

Ce type de matériaux est constitué de grains mono ou polyphasés dont la taille est voisine de 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné appelée

joint de grain [25]. Ces joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques selon le matériau et la méthode d'élaboration.

I.5. Constitution des nanomatériaux

Il est considéré qu'un nanomatériau est constitué de trois régions distinctes ; le cœur de grain, le joint de grain et les lignes triples [24] figure I.4.

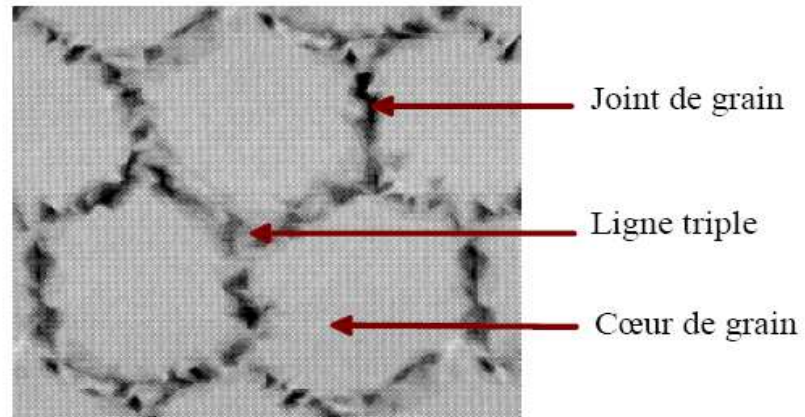


Fig. I.4. Composition des nanomatériaux. [24]

I.5.1. Cœur de grain

Il est composé d'un cristal dont la configuration géométrique dépend des atomes qui composent le matériau (CC, CFC, HC).

Ces cristaux ou grains sont orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Kumar et al [26] ont révélé après un examen microscopique de l'intérieur du grain, que sa structure cristalline s'étale jusqu'à la limite du joint de grains. Les images hautes résolutions de la figure I.5 montrent un exemple de cœur de grain.

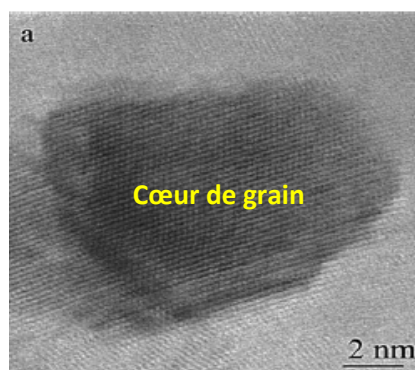


Fig. I.5. Image haute résolution du cœur de grain. [26]

I.5.2. Joints de grains

L'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux est liée au nombre important d'atomes qui se trouvent aux joints de grains. Mutschele et al [27] ont défini la

fraction volumique d'interface comme le rapport de l'épaisseur des joints de grains (Δ) sur la taille moyenne des grains (d) en supposant que ces derniers ont une forme sphérique ou cubique. La formule avancée est :

$$C_{ic} = 3 \Delta / d \quad (I.2)$$

Pour illustrer la relation (I.2), Siegel [28] a estimé le nombre d'atomes localisés aux joints de grains en fonction de la taille des grains (figure I.6). Dans ce cas il a été remarqué que si l'épaisseur du joint de grain est égale à 1 nm et pour une taille moyenne de grain de 5 nm, 49% d'atomes sont localisés dans le joint de grain.

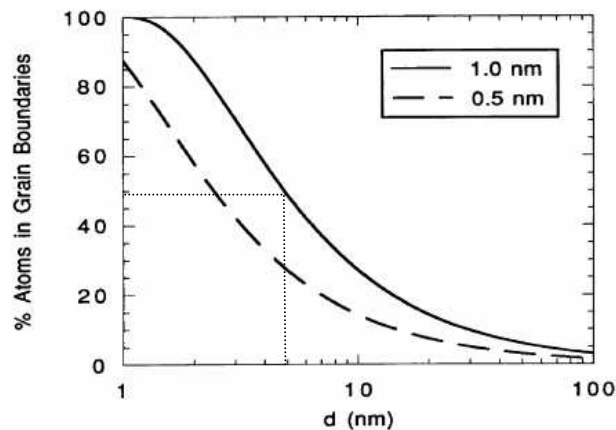


Fig. I.6. Pourcentage d'atomes localisés dans les joints de grain en fonction de la taille des grains (Siegel, 1991). [28]

Gleiter [29] a montré que les atomes des joints de grains peuvent aussi être localisés selon deux cas.

- Une structure complètement désordonnée (Fig.I.6 a)
- Une structure localisée sur les sites du réseau cristallin (fig.I.6 b).

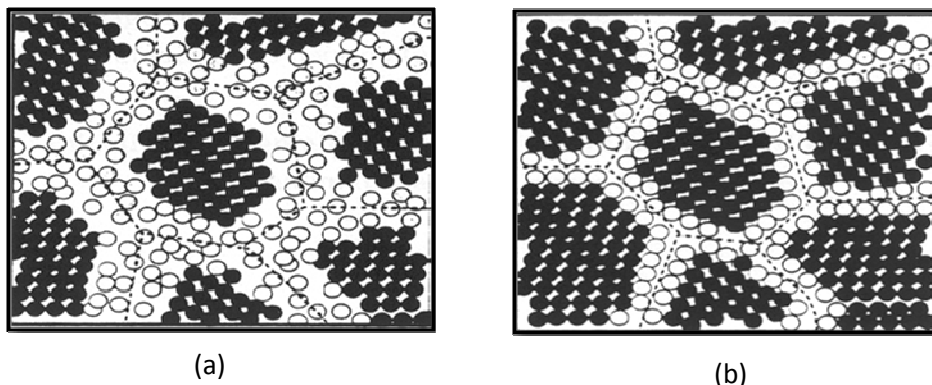


Fig. I.6. Types de configuration des atomes dans les joints de grain selon Gleiter, [29]

I.5.3. Lignes triples

On appelle lignes triples (joints triples) l'intersection entre au moins trois grains. Il s'agit de régions très peu explorées. Elles possèdent une fraction volumique directement liée à la géométrie cristalline, et surtout à la taille moyenne des grains. D'après Ranganathan et *al.* [30], les lignes triples pourraient avoir un rôle important dans la déformation des matériaux à grains ultrafins.

Ranganathan et *al.* [30], Schuh et *al.* [31] et Kumar et *al.* [26] ont montré que les lignes triples sont des régions où les atomes sont désordonnés, ce qui est favorable à l'existence de la plupart des impuretés. Ils affirment également qu'aucune dislocation n'a été observée dans ces régions.

I.6. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

Plusieurs méthodes permettent l'élaboration de matériaux nanostructurés. La taille et la forme de ces matériaux sont des paramètres essentiels et doivent être maîtrisés. Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down» c'est-à-dire de haut en bas, elle consiste à miniaturiser les matériaux en question par les moyens de réduction de taille. Une approche inverse qualifiée de «Bottom-up» ou du bas vers le haut, celle ci consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques (Figure I. 7) [32-33].

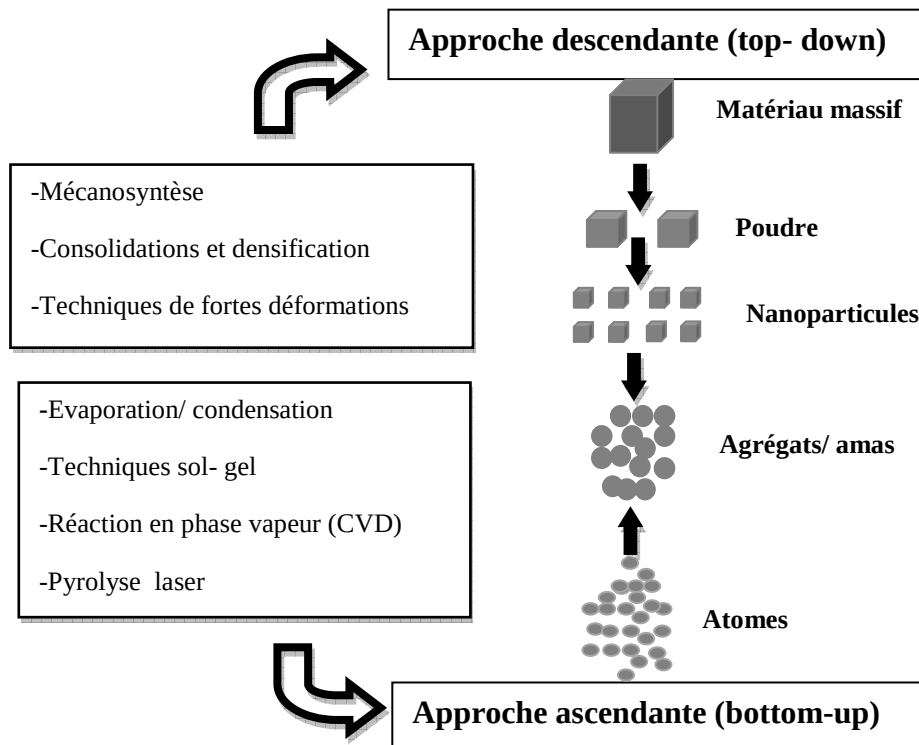


Fig. I.7. Approche ascendante et approche descendante. [32]

Les procédés actuels permettant la construction de nano-objets sont classés en trois grandes catégories : les voies physiques, les voies chimiques et les méthodes mécaniques.

I.6.1. Elaboration par voie physique

Ce procédé repose sur l'éjection de particules en phase vapeur à partir d'un matériau massif sublimé. La sublimation résulte d'une élévation importante de température grâce à des résistances électriques ou par faisceau laser. Le principal inconvénient de ces méthodes est la contamination des poudres. Certains appareils d'élaboration disposent d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Cette méthode permet la synthèse d'une faible quantité de nanoparticules monométalliques [34] ou bimétalliques [35] de grande pureté. Des couches minces d'épaisseurs nanométriques peuvent également être réalisées par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par croissance épitaxiale.

Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique.

I.6.2. Elaboration par voie chimique

Plusieurs techniques de fabrication par voie chimique sont utilisées telles que les réactions en phase vapeur, les réactions en milieu liquide et les techniques sol-gel. La méthode CVD est notamment employée pour réaliser des matériaux nanostructurés.

I.6.3. Elaboration par méthodes mécaniques

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques suivantes :

- a- Broyage mécanique à haute énergie (Mecanosynthèse),
- b- Forte déformation.

I.6.3.1. Mécanosynthèse ou broyage mécanique à haute énergie.

La mécanosynthèse, qui fait l'objet de notre travail et qui sera bien détaillée dans le chapitre II, consiste à broyer des poudres dans des broyeurs à billes, afin de réaliser un mélange à l'échelle du nanomètre. Benjamin et *al.* [36] ont décrit le processus de mécanosynthèse comme une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent, puis se ressoudent. Ces mécanismes répétés (fracture et soudure), mis en jeu lors du broyage, conduisent à une distribution nanométrique des structures et des hétérogénéités chimiques à l'intérieur des particules de taille micrométrique. Contrairement aux autres techniques d'élaboration des nanostructures, le broyage à haute énergie permet d'obtenir des poudres nanostructurées en quantités relativement importantes. Des matériaux massifs nanostructurés peuvent être fabriqués par compactage et frittage de poudres nanométriques. Le frittage classique ne peut être mis en œuvre car il conduit à un grossissement de grains. Il faut donc faire appel à des techniques particulières comme le pressage isostatique à chaud ou la compaction par électro-décharge sous hautes pressions.

I.6.3.2. Forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un affinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm. Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...). Cet affinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

I.7. Domaines d'application des nanomatériaux

La structuration des matériaux à l'échelle nanométrique confère des propriétés très intéressantes. Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans divers domaines [37].

Par la diversité de leur nature, de leur forme, de leurs propriétés, les applications potentielles des nanomatériaux couvrent un très large éventail des secteurs industriels tels que l'aéronautique et l'aérospatial, l'automobile, la construction, la santé, l'énergie, l'électronique et l'agroalimentaire.

Parmi les atouts les plus importants des matériaux nanostructures on peut citer :

- Apporter de nouvelles fonctionnalités à tout type de matériaux en les dotant de fonctions spécifiques puisque l'élaboration de ce type de matériaux peut se faire à partir de ce qu'on appelle, « briques élémentaires » (atomes, molécules).
- Les matériaux nanostructurés peuvent être intégrés dans des systèmes plus complexes.
- Possibilité d'élaboration des nanostructures capables de réagir avec leur environnement.

Le champ d'application des nanomatériaux n'est jamais spécifique à un secteur industriel particulier. Celui-ci concerne déjà une large variété de produits et d'applications appelée à s'étendre dans des secteurs aussi variés. Le développement des recherches est actuellement orienté sur des champs d'application comme les énergies durables, efficacité énergétique des bâtiments et des transports, diminution des impacts des matériaux sur l'environnement [38,39]. En métallurgie, les matériaux nanostructurés sont utilisés et bien choisis pour améliorer les propriétés des métaux en particulier la dureté et la résistance à la corrosion. Les revêtements des pièces mécaniques par des couches composées de nanomatériaux permettent de diminuer considérablement le frottement. Un autre objectif important est la diminution de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication d'une pièce métallique. L'utilisation de nanocristaux pourrait permettre de concevoir des outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion et ainsi d'améliorer les performances d'usinage.

En 2004, et pour le compte de la direction générale de l'industrie des technologies de l'information et des postes, la société française « Développement et Conseil » a développé un rapport intitulé « Etude prospective sur les nanomatériaux ». Dans ce rapport une

classification des domaines d'application pour chaque type de nanomatériaux est exposée. Le tableau I.1 résume ces différents domaines.

Tableau I.1: Domaines d'applications par type de nanomatériaux.

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti –UV - Polissage mécano chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applicatons photocatalytiques.
Nanométralliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse -Couches conductrices des écrans, les 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 bio médical 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, les écrans.
Nanomatériaux massifs	Revêtements durs - Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion.
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 ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques

I.8. Effet des nanomatériaux sur la santé et l'environnement

I.8.1. Les impacts sur l'homme.

On peut rapprocher le comportement des nanomatériaux sur l'organisme à celui des molécules chimiques [40]. Des études épidémiologiques ont montré que la présence de particules ultrafines dans l'air ambiant pouvait conduire à des complications respiratoires et cardiovasculaires chez l'être humain.

Trois voies de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain peuvent être citées

- **La voie cutanée**

Certains nanomatériaux peuvent franchir des barrières cellulaires telles que la peau. Ces barrières cellulaires seront plus ou moins faciles à franchir en fonction de l'environnement dans lequel la personne se trouve (taux d'humidité, température, pression, etc...).

- **La voie respiratoire**

La manipulation sans protection de la plupart des nanomatériaux mène immédiatement à leur inhalation. Ces nanoparticules pénètrent en profondeur dans les poumons ce qui engendre dans la majorité des cas (petit, moyen ou long terme) des complications pulmonaires très graves [41].

- **La voie digestive**

La consommation des aliments dans lesquels des nanoparticules sont incrustées engendre la digestion des ces dernières. Ceci provoque des maladies parfois incurables comme le cancer.

I.8.2. Les impacts sur l'environnement

Comme toute substance chimique, les nanoparticules introduites dans l'environnement peuvent par divers processus (volatilisation, déposition, etc.) conduire à une contamination des différents compartiments tels que l'air, le sol, les eaux de surface et souterraines et par la suite entraîner une exposition des organismes vivants.

La connaissance des origines, de la composition, du comportement, des mécanismes de transfert ainsi que des transformations des nanoparticules dans l'environnement est essentielle pour évaluer les impacts environnementaux.

Du fait de leur petite taille, ces particules sont très mobiles et peuvent facilement être transférées d'un milieu à l'autre. Leur structure cristalline détermine leur réactivité chimique. Pour évaluer l'impact des nanomatériaux sur l'environnement, il est primordial d'avoir des connaissances sur leurs tailles et leurs structures. [32].

Le milieu atmosphérique est un champ privilégié de dispersion des particules fines dans l'environnement. Les poussières présentes dans l'atmosphère peuvent monter jusqu'à 4km d'altitude. La distance parcourue par ces poussières est inversement proportionnelle à leurs tailles. En effet, les grosses particules (supérieures à 5 μm) ne se déplacent généralement pas au-delà de 500 km. Par contre, les particules fines (environ 0,1 μm) peuvent se déplacer sur de très longues distances et même faire le tour du globe [41].

Chapitre II

BROYAGE A HAUTE ÉNERGIE ET **ETAT DE L'ART SUR LA** **MÉCANOSYNTHÈSE DES MÉLANGES**

Fe-Cr

Broyage à haute énergie et état de l'art sur la mécanosynthèse des mélanges Fe-Cr

Dans ce chapitre, il sera présenté quelques définitions du broyage à haute énergie, les paramètres qui le gouvernent ainsi son fonctionnement. Une autre partie sera consacrée à l'élaboration des nanostructures fer-chrome obtenues par mécanosynthèse, leur stabilité à température par l'ajout d'autres éléments sera également étudiée.

II.1. Broyage à haute énergie

II.1.1. Introduction et historique

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser des matériaux organisés à l'échelle nanométrique et à température ambiante [42]. Ces matériaux ainsi synthétisés sont difficiles, à mettre en évidence par les méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S : Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, J. Benjamin [43] a développé cette nouvelle technique (broyage à haute énergie) dans les années 60. Le but était la production d'alliage d'oxydes complexes par dispersions forcées (ODS). L'application commerciale était centrée sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de nickel, de fer ou d'aluminium et sur les alliages réfractaires. A partir des années 80 et grâce aux travaux de Yermakov *et al*, Koch *et al* [44], un véritable développement du broyage à haute énergie a été connu en démontrant l'importance de celui-ci dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide.

Depuis, la mécanosynthèse est devenue un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins et généralement une technique d'élaboration de matériaux métastables [45].

Le broyage à haute énergie permet de synthétiser toute sorte de matériaux tels que :

- ✓ Des alliages amorphes,
- ✓ Des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique,
- ✓ Des composés quasi cristallins,
- ✓ Des alliages métalliques désordonnés.

II.1.2. Principe du broyage à haute énergie

Le broyage à haute énergie est défini en tant que procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par une succession de chocs mécaniques [46].

Il consiste à agiter plus au moins violemment une poudre à l'intérieur d'un conteneur étanche contenant des billes. Les grains sont alternativement déformés plastiquement,

fracturés puis recollés les uns aux autres sous l'effet des collisions. Ainsi on obtient des mélanges de différents constituants avec des structures dites nanométriques

D'après Gutman [47], la mécanosynthèse est une méthode de synthèse à l'état solide qui prend avantage des perturbations des espèces liées en surface grâce à la pression qui améliorent la thermodynamique et la cinétique de réaction entre les solides. La figure II.1. schématise le principe du broyage à haute énergie.

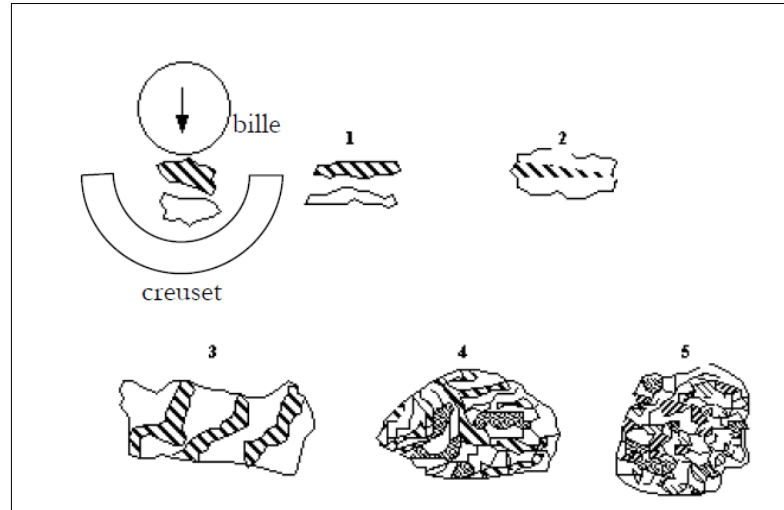


Fig. II.1. Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures et collages. [47]

Au cours du broyage, la poudre subit de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation des défauts ponctuels (lacune, interstice,...) et les bandes de cisaillement constituent des réseaux de dislocation. Ces derniers se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison pour former des sous joints et donc des sous grains. Au cours du broyage la taille des sous grains diminue. Selon Hall-Petch, la contrainte minimale « σ_p » nécessaire pour déformer plastiquement un matériau s'écrit :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (\text{II.1})$$

σ_0 et k : Constantes du matériau

d : Taille des sous grains.

A partir de cette relation nous constatons que la déformation plastique « σ_p » augmente avec la diminution de la taille des grains « d ». Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau, la taille des sous grains atteint une valeur limite généralement comprise entre 6 et 30 nm.

II.1.3. Les principaux facteurs qui influent sur le broyage à haute énergie

C. Mochales et *al* et C. Suryanarayma [48, 49] ont montré que les résultats qu'on obtient après une opération de broyage à haute énergie dépend de plusieurs paramètres. Les facteurs essentiels influençant le broyage à haute énergie d'après ces auteurs sont :

- ✓ Le temps de broyage et la température du broyeur.
- ✓ La vitesse de rotation des jarres
- ✓ le rapport masse de poudre sur masse des billes.
- ✓ L'atmosphère de broyage.
- ✓ La nature de la jarre et des billes (dureté du matériau avec lequel elles sont élaborées).

II.1.4. Les différents types de broyeurs

Plusieurs types de broyeur sont à dénombrer. Ils diffèrent par leur capacité, leur efficacité à broyer et leur mode de fonctionnement [50,51].

- ✓ Broyeur horizontal conventionnel ou broyeur rotatif (conventional horizontal ball mill ou rod mill).
- ✓ Broyeur attriteur (attrition ball mill).
- ✓ Broyeur vibratoire (vibratory ball mill).
- ✓ Broyeur planétaire (planetary ball mill).

a- Broyeur horizontal conventionnel

Ce type de broyeur (Figure II.2) tourne autour d'un axe central horizontal. Sa fréquence d'impacts est généralement faible. En raison de la grande capacité de son conteneur, ce type de broyeur n'est pas recommandé à l'échelle du laboratoire pour une activité de recherche. Il trouve son utilisation dans l'industrie.

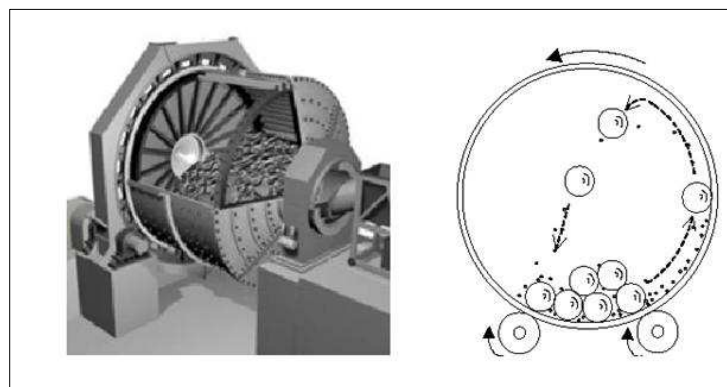


Fig. II.2. Broyeur horizontal conventionnel. [46]

b- Broyeur attriteur

L'attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin [52]. Deux configurations existent pour ce type de broyeur. La figure II.3.a montre la configuration verticale. Il est composé d'un récipient cylindrique, stationnaire et une tige centrale supportant des baguettes et tournant à des vitesses atteignant 250 t/min [53].

H. Zoz et al [54] ont développé un autre type de broyeur attriteur dit horizontal (Figure.II.3.b). La capacité de ce type de broyeur est légèrement limitée. Il peut être employé pour traiter un volume modéré. Il convient aux laboratoires puisque il permet de broyer de faibles quantités de poudre.

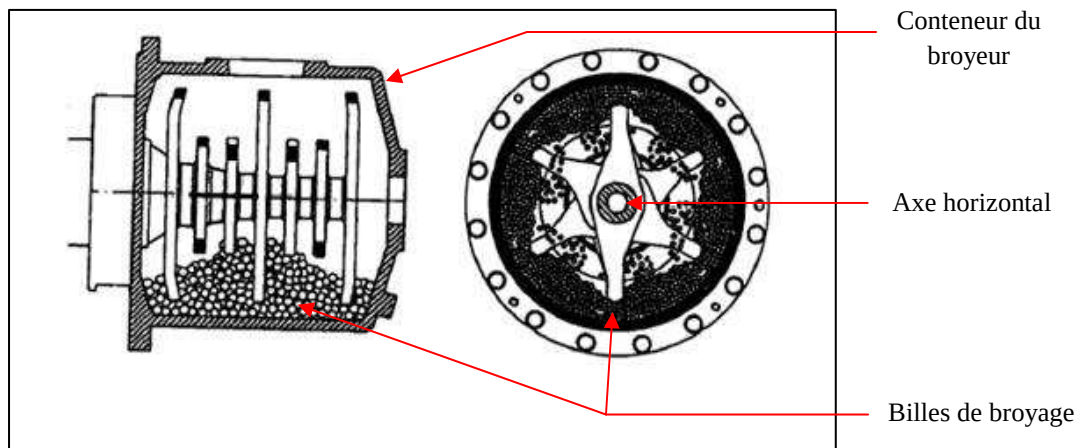


Fig. II.3. Représentation du broyeur attriteur [49, 53]

c- Broyeur vibratoire

Dans un broyeur vibratoire (Figure II.4.a), une ou plusieurs jarres (Figure II.5.b) contenant une ou plusieurs billes est agitée d'un mouvement de va et vient à haute fréquence. Le récipient de broyage produit des vibrations radiales sur un plan horizontal. Ceci provoque la collision des billes entre elles et avec les parois, écrasant la poudre à broyer. Comparativement au broyeur de type attriteur, ce type de broyeur est fortement énergétique. Le broyeur vibratoire est idéal pour la recherche car il produit de petites quantités de poudre (moins de 15 g) dans des périodes relativement courtes.

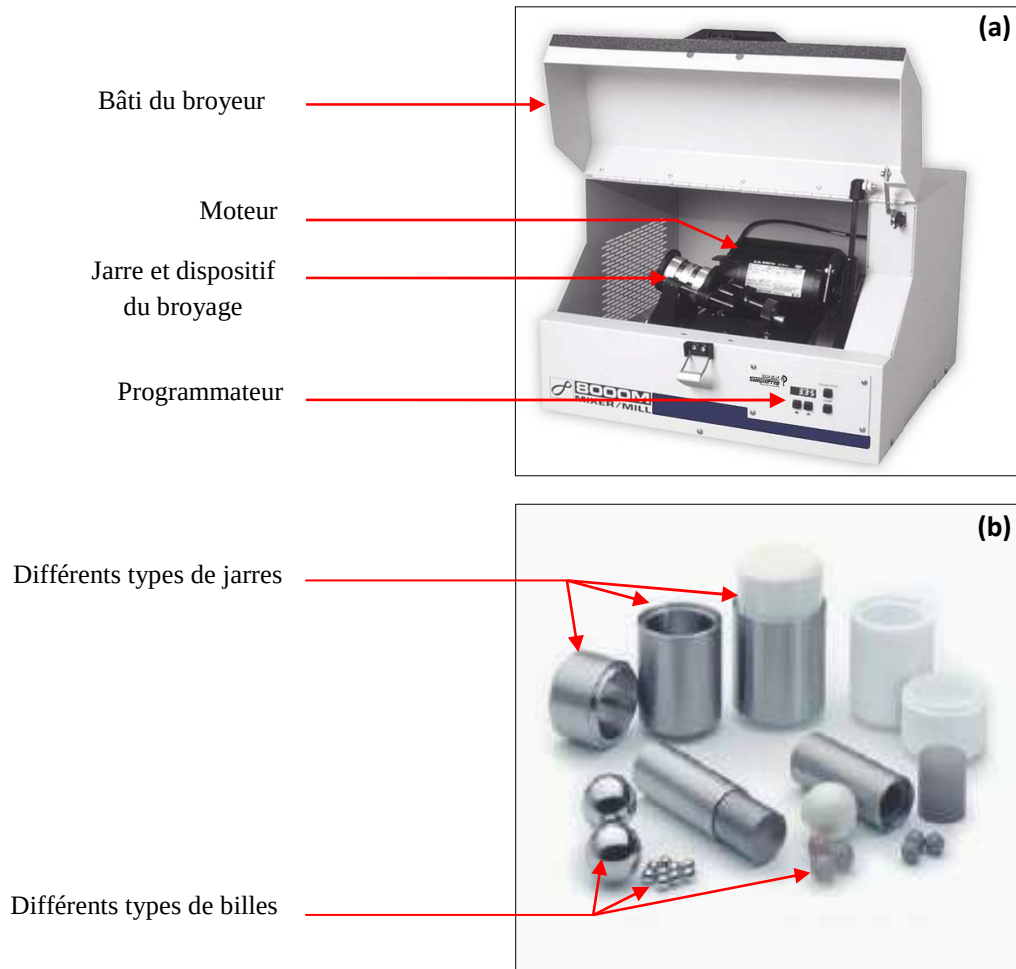


Fig. II.4. Exemple de broyeur vibratoire et ses accessoires

(a) Broyeur vibratoire de type SPEX-8000.

(b) Différents types de jarres et billes.

d- Broyeur planétaire

Dans un broyeur planétaire à billes, un ou plusieurs conteneurs (jarres) sont fixés sur un disque tournant. Les jarres sont animées d'un mouvement de rotation excentrique dans le sens inverse de celui du disque sur lequel elles sont fixées. De ces mouvements de rotation contraires, les billes contenues dans les jarres sont accélérées emprisonnant les particules de poudre à broyer. Son principal avantage est la haute énergie des billes grâce à la grande vitesse qu'elles acquièrent et la haute fréquence des chocs qui réduit ainsi le temps de synthèse [55]. Pour éviter l'élévation de la température à l'intérieur des jarres de broyage, ce qui engendre, dans la majorité des cas, des modifications structurales et nanostructurales des poudres, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles alternés par des périodes de repos. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans des laboratoires sont de type Fritch pulvirisette P5 et P7. Ces deux types sont représentés sur la figure (II.5).



Fig. II.5. Broyeur planétaire à bille P5 et P7

II.2. Etats de l'art sur le broyage à haute énergie du mélange Fe-Cr

II.2.1. Introduction

Les alliages Fe-Cr sont très connus depuis longtemps [56]. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines tel que la chimie, la pétrochimie, l'aéronautique et dans la conception des réacteurs nucléaires [57]. La présence du chrome confère à ces alliages une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion dans différents milieux agressifs [56]. En effet, au contact de l'oxygène, le chrome s'oxyde pour former une couche d'oxyde en surface, continue, compacte et réfractaire. Cette couche est appelée couche passive. La méthode d'élaboration de ces alliages diffère d'un domaine à un autre. De nombreux chercheurs ont penché leurs études sur l'élaboration des mélanges $\text{Fe}_x\text{-Cr}_{1-x}$ par broyage à haute énergie. Cette technique, comme montré précédemment, permet l'obtention des mélanges nanostructurés dans le but d'améliorer leurs performances mécaniques (Dureté, microdureté, ténacité, ...). Un problème reste à résoudre, il s'agit de la stabilité de cette nanostructure à température. La densification par traitement thermique des mélanges nanostructurés obtenus par mécanosynthèse engendre la grosseur du grain ce qui, en principe, doit être évité pour obtenir des matériaux massifs nanostructurés.

II.2.2. Propriété physico-chimiques du fer et du chrome

Avant de procéder au résumés des travaux de recherche effectués pour l'élaboration des mélanges Fe-Cr par broyage à haute énergie et les études entamées dans le but de stabiliser les nanostructures dans les mélange Fe-Cr élaborés par mécanosynthèse, nous donnerons un aperçu sur les propriétés physico-chimique du fer et du chrome.

II.2.2.1. Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole « Fe » et de numéro atomique 26. Sous forme pur ou alliage, le fer est le matériau le plus utilisé dans la vie quotidienne. Combiné à de très faibles quantités d'éléments d'additions, il voit ces propriétés mécaniques modifiées. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau. Le tableau II.1 résume quelques propriétés physico-chimiques du fer

Tableau.II.1. Caractéristiques du fer. [58]

Numéro atomique	26
Masse atomique	55,85 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,8 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1536 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Energie de première ionisation	761 kJ.mol ⁻¹

L'une des caractéristiques essentielle du fer est de se présenter sous deux formes allotropiques différentes suivant la température. Le réseau cristallin du fer change de nature au passage de certaines températures [59]. Aux basses températures et jusqu'à 910°C, les atomes de fer sont disposés suivant un réseau cubique centré ; il est appelé fer α . Aux températures supérieurs à 910°C et jusqu'à 1392°C le réseau cristallin du fer est de type cubique à faces centrées, c'est le fer γ . Au dessus de 1392°C et jusqu'au point de fusion (1536°C), le fer retrouve la structure cubique centrée de fer α on parle alors du fer δ . La figure II.6. représente la variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température.

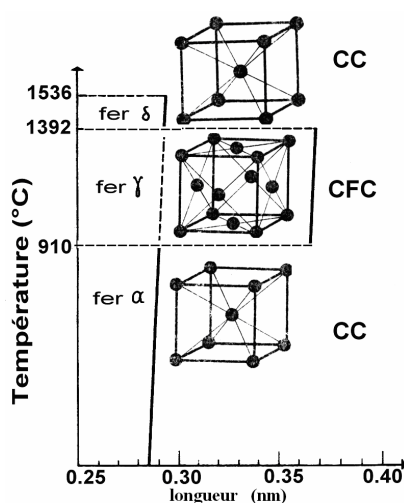


Fig. II.6. Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température. [58]

II.2.2.2. Le chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr, très utilisé dans l'industrie métallurgique, peinture et médecine. En métallurgie, il est utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion. On le trouve essentiellement dans la composition des aciers inoxydables. Il peut aussi être plaqué afin de donner un aspect brillant à une pièce comme pour les jantes chromées.

Le chrome possède plusieurs états d'oxydations dont les principaux sont le chrome 6, 3 et 2. Sous la forme hexavalent, le chrome est avéré très toxique [60]. Dans cet état, il est un oxydant très puissant.

Au contact avec la peau, le chrome VI peut provoquer des réactions allergiques chez les personnes sensibles [61]. Si on le respire, il peut provoquer des saignements de nez. S'il est absorbé en grande quantité, il peut induire des problèmes respiratoires, des ulcères et des cancers dans certains cas.

La réglementation européenne interdit l'utilisation à plus de 0,1% en poids de chrome hexavalent. Les principales propriétés du chrome sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau.II.2. Caractéristiques du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹

II.2.3. Diagramme de phase Fe-Cr

Plusieurs diagrammes de phases ont été proposés pour le système binaire fer-chrome [62]. Sur la figure II. 7 est représenté le diagramme d'équilibre publié par Anderson et Sundman en 1987 [63]. Ce diagramme comporte cinq phases distinctes. La phase α est la solution solide riche en fer, elle occupe un large domaine dans le diagramme avec la phase α' qui est une solution solide riche en chrome. Ces deux solutions solides (α et α') se cristallisent dans le système cubique centré.

Une phase allotrope de la phase α existe, elle est notée γ . Cette phase est une solution solide de chrome dans le fer qui se cristallise dans le système cubique à faces centrées. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ a lieu à une température qui avoisine 910°C. Cette transformation est liée aux moments magnétiques des atomes de fer [64,65]. Sur le diagramme d'équilibre, on remarque l'existence d'un petit domaine appelé σ . C'est une phase complexe de groupe d'espace P4₂/mm qui contient trente atomes par maille élémentaire. La phase σ est

fragilisante, elle se forme très lentement et elle existe entre la température eutectoïde d'environ 520°C et la température de 820°C [66].

La cinquième phase existante dans le diagramme d'équilibre fer-chrome est la phase liquide qui apparait dès la température de 1507°C.

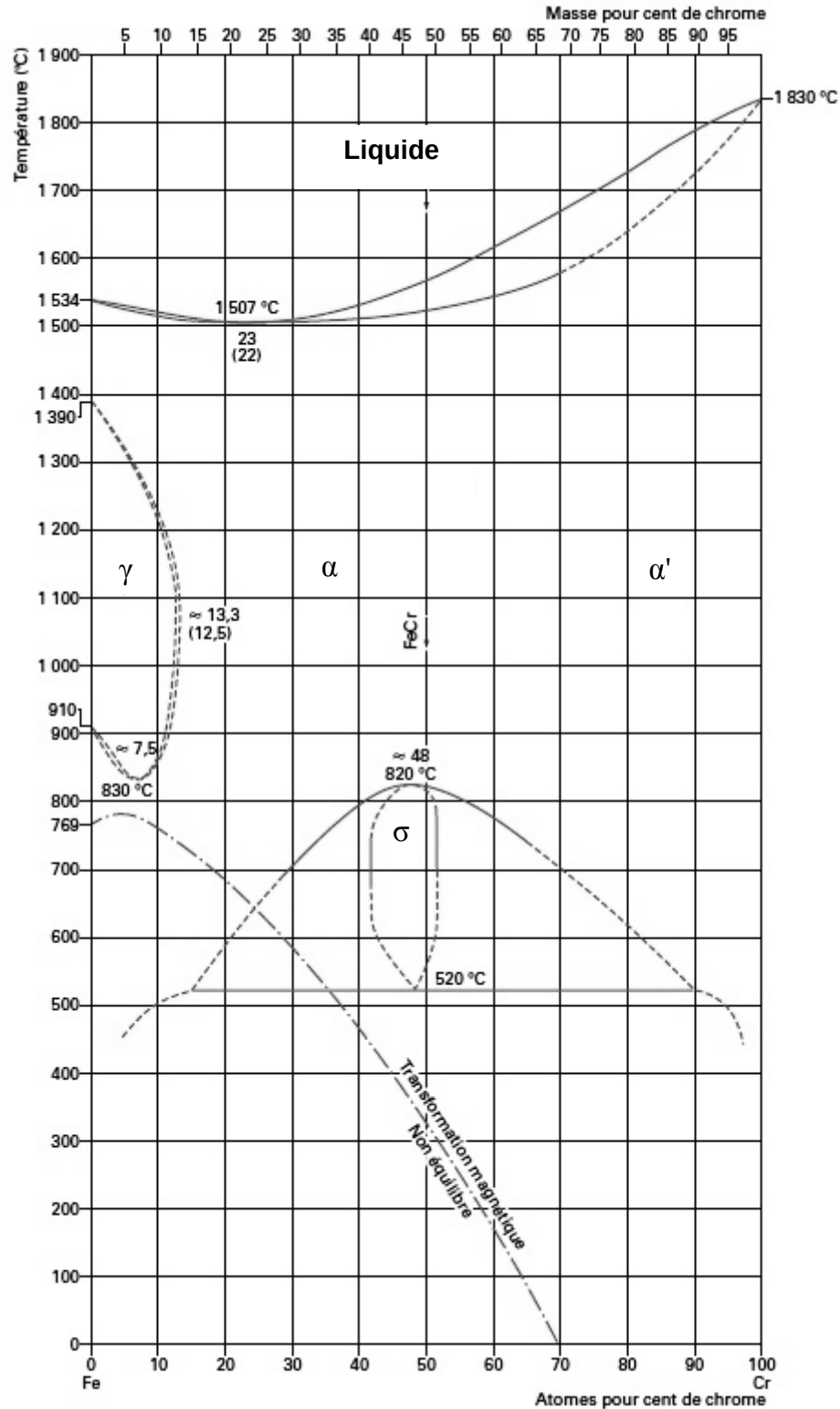


Fig. II.7. Diagramme d'équilibre Fe-Cr. [62]

II.2.4. Elaboration des mélanges Fe-Cr nanostructurés par broyage à haute énergie

Plusieurs chercheurs ont consacré leurs études aux propriétés nanostructurales des mélanges Fe-Cr élaborés par mécanosynthèse. Ces propriétés dépendent essentiellement des conditions de broyage tel que son intensité, la durée du broyage, le rapport masses des billes sur la masse des poudres, la taille initiale des particules des poudres utilisées,etc. Dans ce paragraphe nous allons résumer les résultats obtenus en fonction de quelques paramètres utilisés par des auteurs.

II.2.4.1. Effet du temps de broyage sur la nanostructure du mélange Fe-Cr.

A ce propos nous pouvons citer les travaux de Brajesh et *al* [67]. Ces derniers ont étudié les propriétés nanostructurales des mélanges Fe20%Cr et Fe10%Cr élaborés par broyage à haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type Fressch. Dans leur étude, un rapport de 10 :1 entre la masse des billes (diamètre 10 mm) et celle des mélanges a été respecté. Après plusieurs temps de broyage (5, 10, 20, 40, 65 et 100h) ils ont pu suivre l'évolution de la taille des cristallites pour les deux mélanges. Les résultats obtenus (figure II.8) ont montré que la taille des cristallites a diminué en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges. Cette diminution est rapide dans les premières heures de broyage et à partir de 40 heures ils ont constaté une tendance à la stabilisation. Pour les deux compositions et après 10 heures de broyage ils ont remarqué que cette taille est inférieure à 10 nm. Pour chaque temps de broyage, le mélange Fe20%Cr présente des tailles de cristallites inférieures à celles du mélange Fe10%Cr. A cent heures de broyage les deux mélanges Fe20%Cr et Fe10%Cr présentent des cristallites de taille de 6 nm et 7,5 nm respectivement.

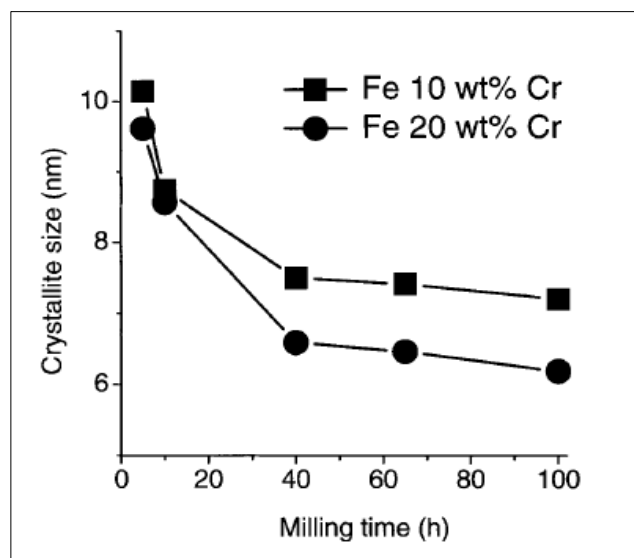


Fig. II.8. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour les mélange Fe20%Cr et Fe10%Cr. [67]

Les travaux de Daïra et al [68] ont porté sur le mélange Fe50%Cr. Ce mélange a été broyé pendant 7mn, 30mn, 3h et 5h. L'étude structurale est suivie par diffraction de rayon X. Ils ont constaté qu'en fonction du temps de broyage les pics de diffraction, représentés sur la figure II. 9, sont décalés vers les petits angles, ce qu'ils ont attribué à une légère augmentation du paramètre de maille et à la formation de solution solide de chrome dans le fer. Il a été remarqué que l'intensité des pics diminue et la largeur des raies de diffraction augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Ce dernier résultat est attribué aux effets conjugués de la taille des domaines cohérents et des microdéformations (figure II. 10)

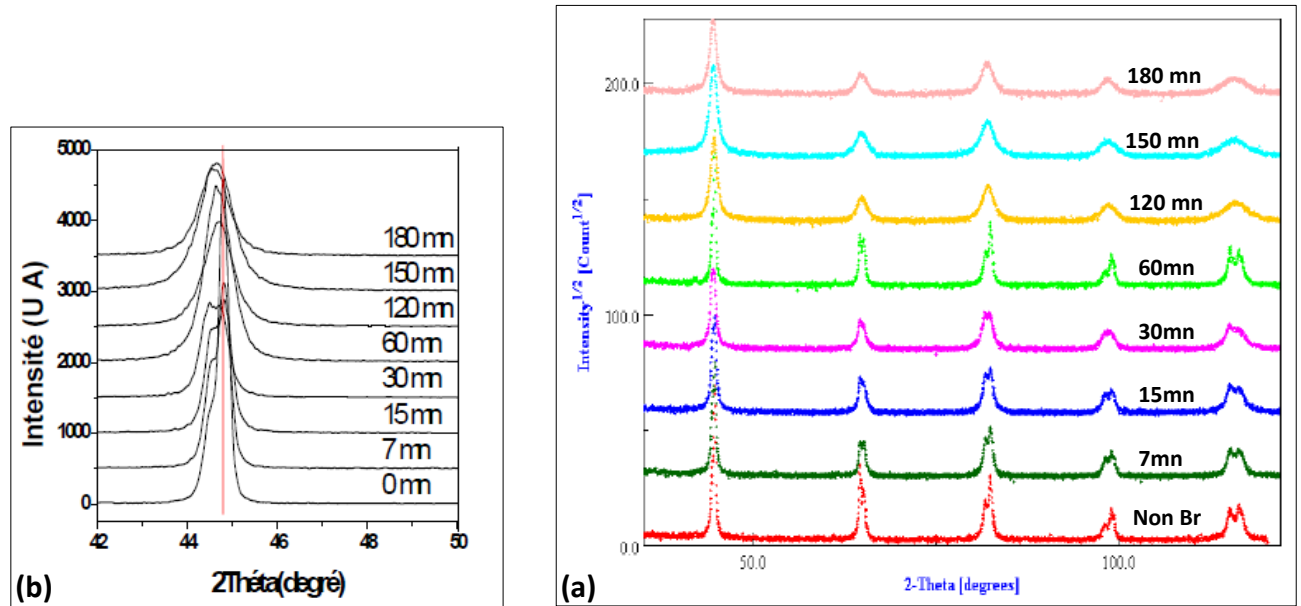


Fig. II.9. Evolution structurale du mélange Fe50%Cr en fonction du temps de broyage.

(a) Diffractogrammes,

(b) Agrandissement de l'évolution du pic le plus intense. [68]

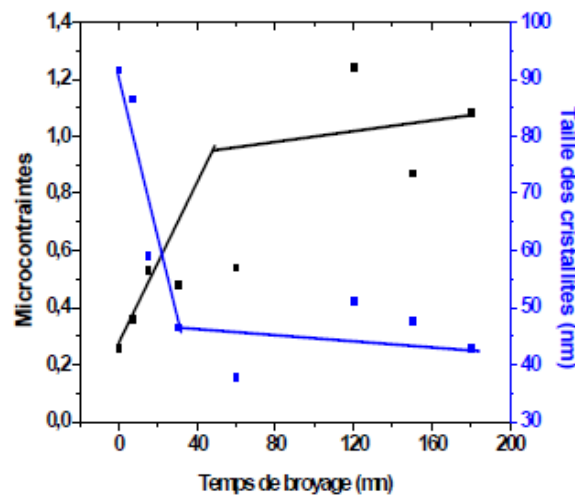


Fig. II.10. Evolution de la taille des cristallites et les microdéformations en fonction du temps de broyage. [68]

II.2.4.2. Effet de la température de recuit et le temps de maintien sur la nanostructure des mélanges Fe-Cr

Lors du broyage à haute énergie, la taille des cristallites diminue progressivement avec le temps de broyage et elle tend à se stabiliser à partir d'un certain temps qui varie en fonction de plusieurs paramètres (quantité des poudres utilisée, intensité du broyage, type de broyeur utilisé, etc....). Lorsqu'on effectue un traitement thermique de recuit, cette taille tend à augmenter, ce qui présente un inconvénient pour l'élaboration des matériaux massifs nanostructurés.

Dans ce contexte, G.Rajeev et *al* [69] ont étudié l'effet du temps de maintien à 500, 600 et 700°C sur la nanostructure du mélange Fe10%Cr élaboré par broyage à haute énergie. Pour ce faire, des poudres de fer et chrome de granulométrie inférieure à 10µm ont été broyées pendant vingt heures sous vide et à l'aide d'un broyeur de type Spex 8000. Un rapport de 10 :1 entre la masse des billes est la masse de poudre a été respecté. Le mélange obtenu est recuit à 500, 600 et 700°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120 minutes sous une atmosphère statique constituée de 98% d'argon et de 2% d'hydrogène. La figure II.11 représente les résultats DRX qu'ils ont obtenus pour les différentes températures et différents temps de maintien. Il a été remarqué que l'intensité des pics de diffraction augmente en fonction du temps de maintien et les largeurs des pics diminuent ce qui a été attribué à l'augmentation de la taille des cristallites en fonction de la température et du temps de maintien.

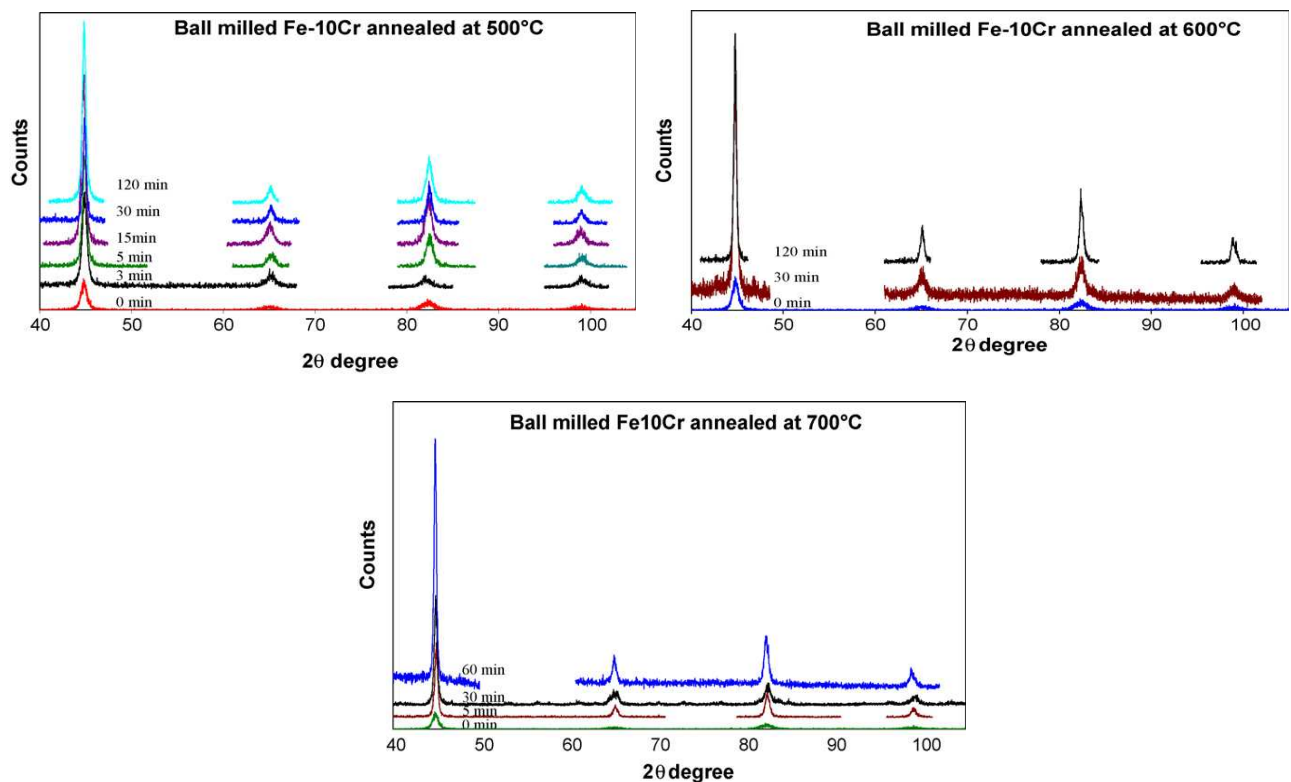


Fig. II.11. Diffractogrammes Du mélange Fe10%Cr broyé 20h et recuit à 500, 600 et 700°C. [69]

Dans cette étude, G.Rajeev et *al* ont suivi l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de maintien (figure II. 12). A travers cette figure ils ont pu montrer que la taille des cristallites augmente, avec l'augmentation de la température. Il a été, également remarqué que le mélange traité à 500°C présente des tailles de cristallites qui tendent à se stabiliser après 15 minutes de recuit, contrairement aux mélanges traités à 600 et 700°C qui présentent des tailles de cristallites qui augmentent en fonction du temps de maintien.

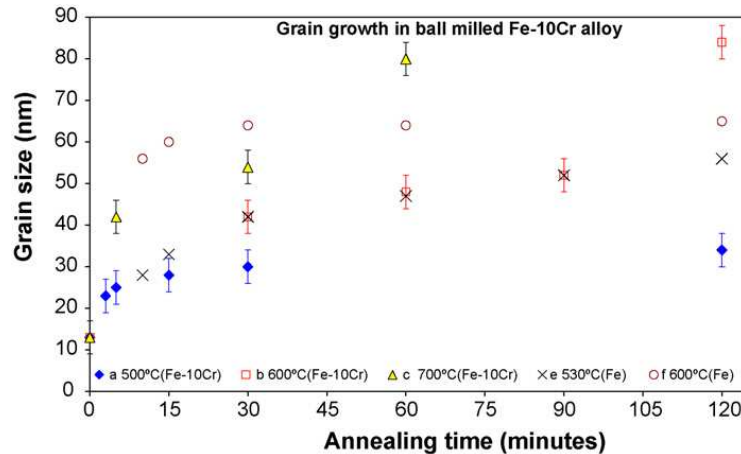


Fig. II.12. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de maintien à 500, 600 et 700°C. [69]

II.2.4.3. Etude de la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe-Cr

La stabilité des nanostructures à température des éléments purs et alliages a été résumée par R.A. Andrievski. [70]. Ce dernier a constaté, en se basant sur les travaux effectués dans ce contexte, que l'ajout en quantités variées de zirconium augmente la température à partir de laquelle les tailles des cristallites commencent à augmenter. Pour les éléments purs, il a cité l'exemple du cuivre qui, en présence de 1, 2 et 5% de Zr, la taille des cristallites commence à augmenter qu'à partir de 650°C. Pour le fer pur, l'ajout de 1% de Zr augmente aussi cette température. Pour les mélanges nanostructurés Fe-Cr, et dans le même article il a été constaté que Zr est un élément qui permet aux nanostructures de ce type de mélange d'être stable à température. En effet, Mostafa et al [71] ont étudié l'influence de l'ajout de 1, 2 et 4% de Zr sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges nanostructurés Fe10%Cr et Fe18%Cr. Les mélanges ont été broyés dans une atmosphère d'argon pendant vingt heures à l'aide d'un broyeur Spex 8000. Les mélanges obtenus ont été recuits à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000°C pendant une heure. Les tailles des cristallites pour les deux mélanges en fonction de la température de recuit et de la quantité de Zr ajouté sont représentées sur la figure II.13.

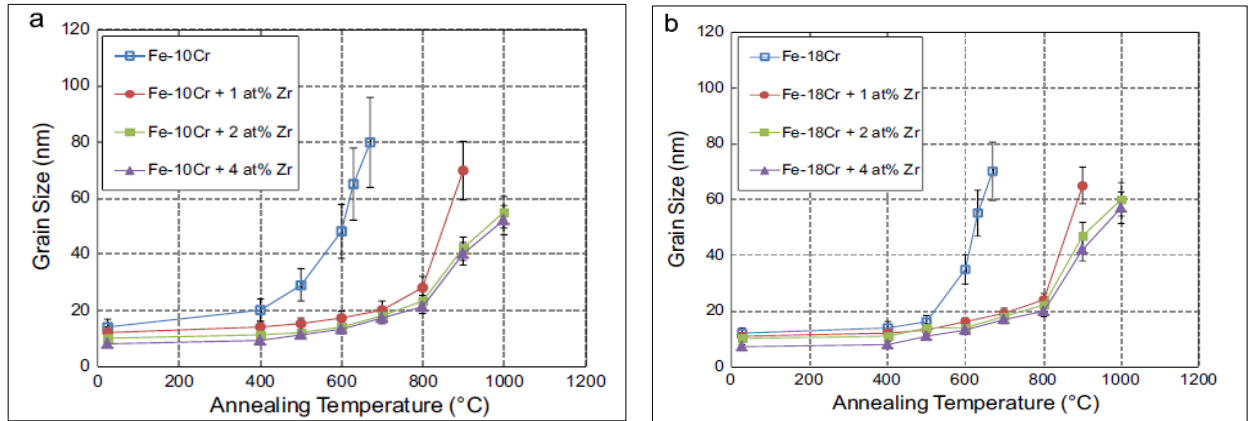


Fig. II.13. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

a : Fe10%CrX%Zr, b : Fe18%CrX%Zr (X=1,2 et 4). [71]

Sur cette figure il a été remarqué que la taille des cristallites des deux mélanges diminue en fonction de la quantité de Zr ajoutée. En fonction de la température, la présence de Zr dans les deux mélanges augmente la température à partir de laquelle la taille des cristallites commence à augmenter. En effet, jusqu'à environ 800°C leurs tailles n'augmentent que légèrement. À partir de cette température la taille des cristallites observe une augmentation rapide. L'ajout de Zr a permis de stabiliser la nanostructure jusqu'à 800°C.

Les auteurs ont également étudié l'évolution de la micro dureté Vickers en fonction de la température de recuit et du pourcentage de Zr ajouté aux deux mélanges Fe10%Cr et Fe18%Cr (figure.II.14). Ils ont remarqué que pour les mélanges contenant du zirconium, la microdureté décroît lentement comparativement aux mélanges sans Zr. En effet, pour les deux mélanges et en présence de Zr, la microdureté est prise comme stable jusqu'à des température avoisinant les 600°C et les valeurs obtenues pour chaque température, sont nettement supérieures à celles des mélanges sans Zr. Ceci permet de constater que la diminution de la taille des cristallites est accompagnée par l'amélioration de la microdureté.

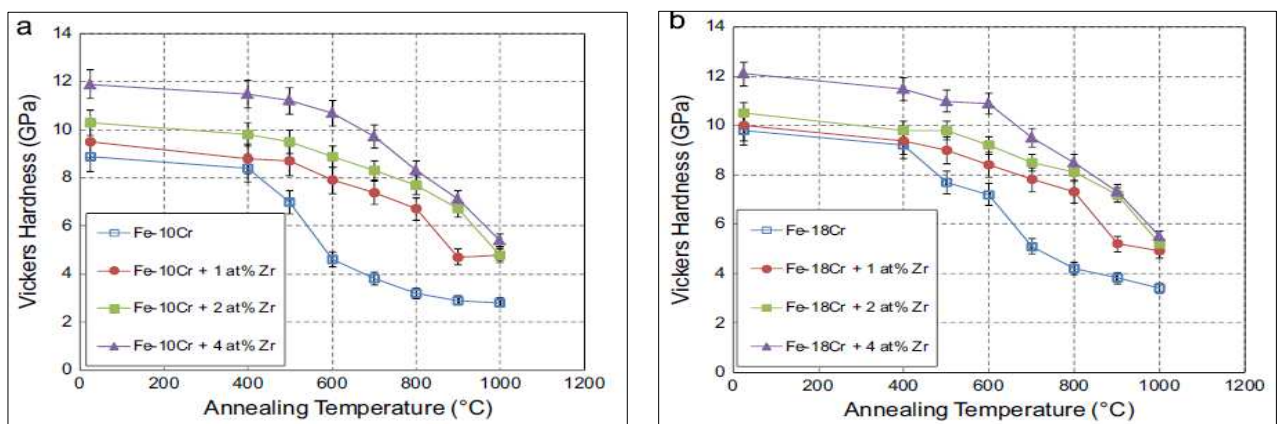


Fig. II.14. Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la température de recuit.

a : Fe10%CrX%Zr, b : Fe18%CrX%Zr (X=1,2 et 4). [71]

L'étude des propriétés mécaniques d'un acier inoxydable nanostructuré par Roland et al [56] a montré que ces dernières sont nettement améliorées. La stabilité de la nanostructure à température est mise en évidence par les essais effectués après recuit pendant 10 minutes aux températures allant de 100 à 800°C. Cette stabilité est expliquée par la formation de carbures nanostructurés de fer et de chrome ainsi que des carbures mixtes. Ces carbures étant très stables à températures et se précipitent aux joints de grain pour, enfin, limiter sa grosseur même à des températures élevées. Ceci a permis d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques (limite d'élasticité, les allongements à rupture, les contraintes de rupture, la dureté ...) qui dépendent de l'aspect nanostructural des matériaux.

Partie II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Chapitre III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET **MATIÈRES PREMIÈRES**

Techniques expérimentales et matières premières

Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques d'élaboration et de caractérisation des échantillons nanostructurés. Un aperçu sur les propriétés physico-chimiques des matières premières utilisées sera également donné à la fin du chapitre.

III.1. Caractérisation structurale et microstructurale

III.1.1. Diffraction des rayons X

III.1.1.1. Introduction

L'une des techniques les plus importantes pour l'identification de la nature et de la structure des matériaux cristallins est la diffraction des rayons X. Cette méthode, non destructive, sélective et quantitative est largement utilisée pour caractériser des matériaux cristallins et la texture associée [72]. La diffraction des rayons X est utilisée uniquement dans le cas des matériaux présentant un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent [73].

Un autre avantage de la diffraction des rayons X est à ne pas ignorer, en effet elle permet d'analyser l'état mécanique par la détermination des contraintes internes des matériaux cristallins à différentes échelles :

- **Macroscopique** : Contraintes et déformations résiduelles du matériau étudié.
- **Mésoscopique** : Contrainte dans la phase métallurgique ou dans un grain.
- **Microscopique** : Champs de déformations et contraintes à l'échelle du réseau cristallin [74].

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique de la matière à analyser. De ce fait, la diffraction des rayons X constitue un puissant moyen d'analyse de la structure des solides. Elle est utilisée largement dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Ses applications permettent une connaissance sur les propriétés structurales telles que les paramètres de la maille, la composition, les dimensions des cristallites, le taux de microdéformations...etc.

Le diffractomètre utilisé pour l'analyse des échantillons dans ce travail est de type Bruker D8 (figure.III.1). Il permet d'avoir l'intensité des rayons X en fonction de l'angle de diffraction.

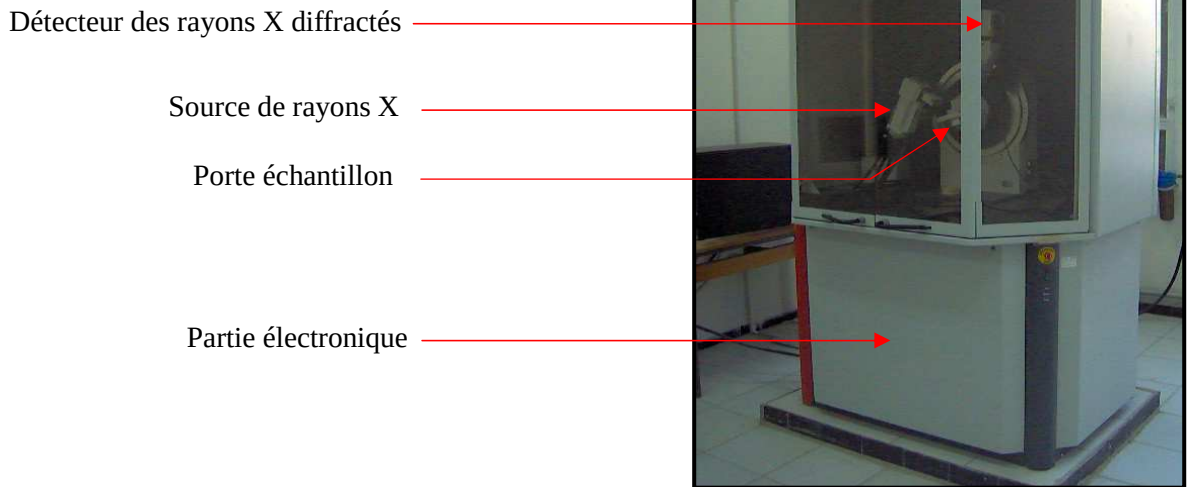


Fig. III.1. Diffractomètre utilisé (Bruker D8)

III.1.1.2. Principe de fonctionnement

Cette méthode d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un spectrogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant.

Pour cela, les échantillons à analyser sont irradiés par un rayonnement X qui est filtré par un monochromateur. La partie irradiée de l'échantillon est suffisamment importante pour contenir un grand nombre de cristallites à orientations aléatoires.

Parmi ces cristallites, il existe celles qui seront en position de diffraction pour un angle θ qui vérifie la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å). Pour nos applications, anticathode de Cu, $\lambda = 1,540598$ Å

θ : Angle de diffraction (degré)

d_{hkl} : Distance inter réticulaire (Å)

n : Ordre de diffraction (entier positif)

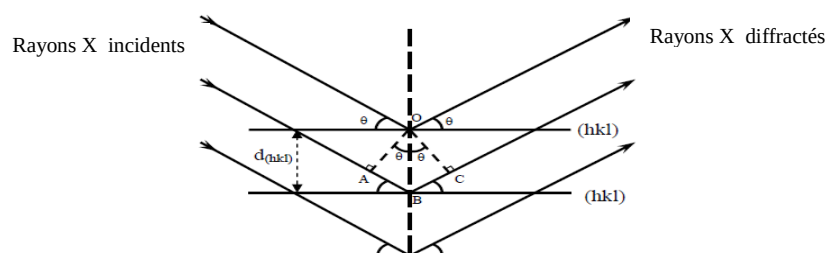


Fig. III.2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),

L'identification des espèces cristallines s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires obtenues après diffraction des échantillons avec les données du fichier de référence J.C.P.D.S (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*) qui recense la plupart de ces informations.

III.1.1.3. Parties essentielles d'un diffractomètre à rayon X

Le diffractomètre est composé de trois parties essentielles :

- La source à rayons X.
- Le compteur (détecteur).
- Le goniomètre.

a- La source à rayons X

Elle est composée d'un générateur et d'un tube à rayons X (Figure. III.3). Quel que soit le type de tube, la génération des rayons X se fait selon le même principe. Une haute tension électrique (entre 20 et 100 kV) est établie entre deux électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode, constituée généralement d'un filament en tungstène, vers l'anode (parfois appelée anticathode ou cible). Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Le rendement de ce processus étant très faible, la plus grande partie de l'énergie engendrée est dissipée sous forme de chaleur. Ceci nécessite la mise en œuvre d'un système de refroidissement du tube. Le refroidissement est assuré, dans la majorité des cas, par un circuit fermé d'eau.

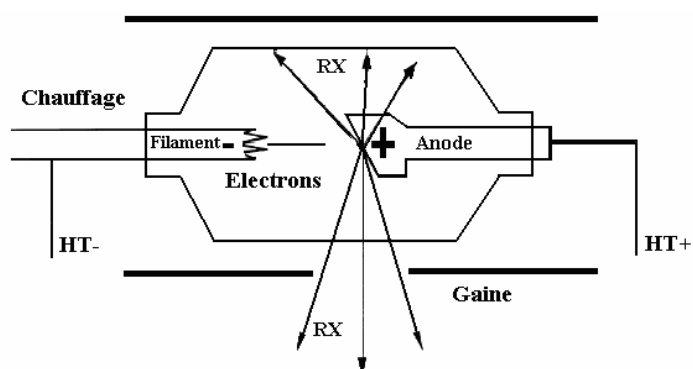


Fig. III.3. Schéma d'une source à rayons X

b- Le compteur ou détecteur

Il permet de mesurer l'intensité du rayonnement X diffracté par le matériau dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon (dans notre étude la vitesse d'avancement du détecteur est de $0,01^\circ/\text{s}$). Pour un angle d'incidence θ , l'angle engendré par le déplacement du compteur sera 2θ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

c- Le goniomètre

Le goniomètre est un système mécanique qui sert à faire tourner le support du compteur (détecteur) avec l'échantillon autour d'un même axe horizontal d'une manière à ce que si l'angle de rotation de l'échantillon est « θ », celui du détecteur sera « 2θ » (Figure III.4). Dans le cas le plus général, les diffractomètres sont équipés d'un goniomètre à deux cercles, il permet la détermination de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'objet « θ » et l'angle entre ce dernier et le faisceau détecté « 2θ ». Dans ce cas, l'échantillon a une orientation fixe par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau détecté). Un dispositif permettant de faire tourner l'échantillon autour de son axe (spinner) est ajouté pour ramener le maximum des plans atomiques en position de diffraction.

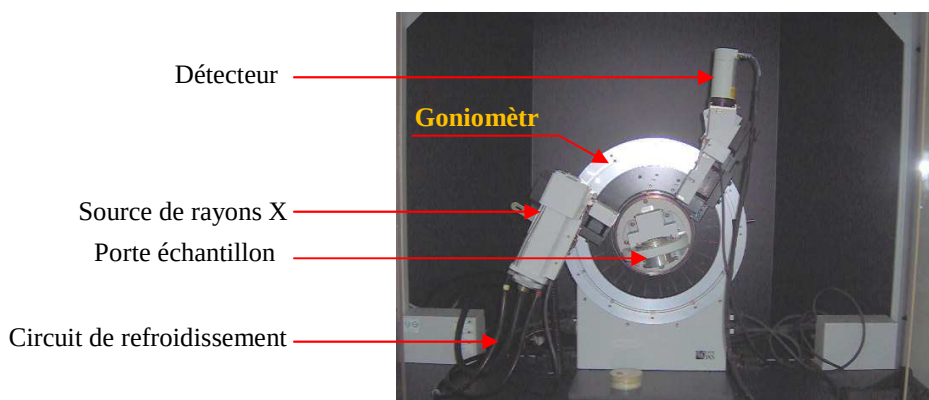


Fig. III.4. Le Goniomètre.

III.1.1.4. Configurations θ - θ et θ - 2θ

Dans le montage à deux cercles, deux configurations sont possibles. La configuration $\theta - \theta$ où l'échantillon est fixe, la source et le détecteur avancent d'un angle θ l'un vers l'autre (figure III.5.a). La configuration la plus répandue est $\theta - 2\theta$. Dans ce cas le tube à rayon X est fixe, l'échantillon tourne d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ (figure III.5.b).

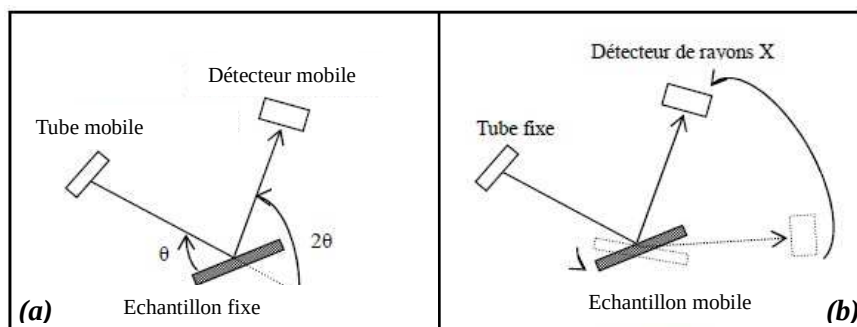


Fig. III.5. Représentation schématique de la configuration θ - θ (a) et θ - 2θ (b).

III.1.1.5. Détermination de la distance inter réticulaire d_{hkl}

La distance inter réticulaire d_{hkl} d'une famille de plan du réseau cristallin peut être calculée en utilisant la relation de Bragg pour chaque angle de diffraction. Connaissant les relations entre d_{hkl} et les paramètres de maille pour chaque type de réseau, leurs valeurs seront facilement calculées.

Dans les cas les plus fréquents, les pics de diffraction sont décalés suite à la perturbation du réseau. La relation de Bragg permettra alors le calcul de la nouvelle distance réticulaire correspondante. Le décalage des pics est interprété, soit par une augmentation du paramètre de maille, qui est la conséquence de l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin, soit par une diminution de celui-ci suite à la formation de lacunes dans le réseau par départ d'atomes.

Le tableau III.1 résume les relations entre les paramètres des mailles et les distances inter réticulaires d_{hkl} dans le cas des systèmes, cubique, quadratique, orthorhombique, hexagonal et Monoclinique.

Tableau III.1 : Distances inter réticulaires en fonction des paramètres des mailles. [75]

Cubique	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Quadratique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2}}$
Orthorhombique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Hexagonal	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}}$
Monoclinique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$

III.1.1.6. Evaluation de la taille des cristallites et des microdéformations par DRX

La forme globale des raies de diffraction (élargissement des raies de diffraction) est la conséquence de trois effets essentiels [76] ; effet de la taille des cristallites, effet des microdéformations et l'effet dû à l'appareillage (effet instrumental).

a- Effet de la taille des cristallites

Il résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. La périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace n'est plus respectée. Dans ce cas, la distribution de l'intensité ne peut être une distribution de Dirac,

un élargissement des raies est donc observé.

b- Effet des microdéformations (distorsion) des domaines cohérents de diffraction

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion des distances inter réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des raies de diffractions.

c- Effet dû à l'appareillage (contribution instrumentale) :

La résolution de l'instrument est la conséquence de cette contribution. Les éléments suivants peuvent limiter cette résolution :

- La divergence du faisceau et la dispersion en longue d'onde de la source.
- La mauvaise planéité de l'échantillon et la largeur des fentes du diffractomètre.
- Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur.
- La diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

Le schéma de la figure III.6 donne un aperçu sur la contribution à l'élargissement d'une raie de diffraction.

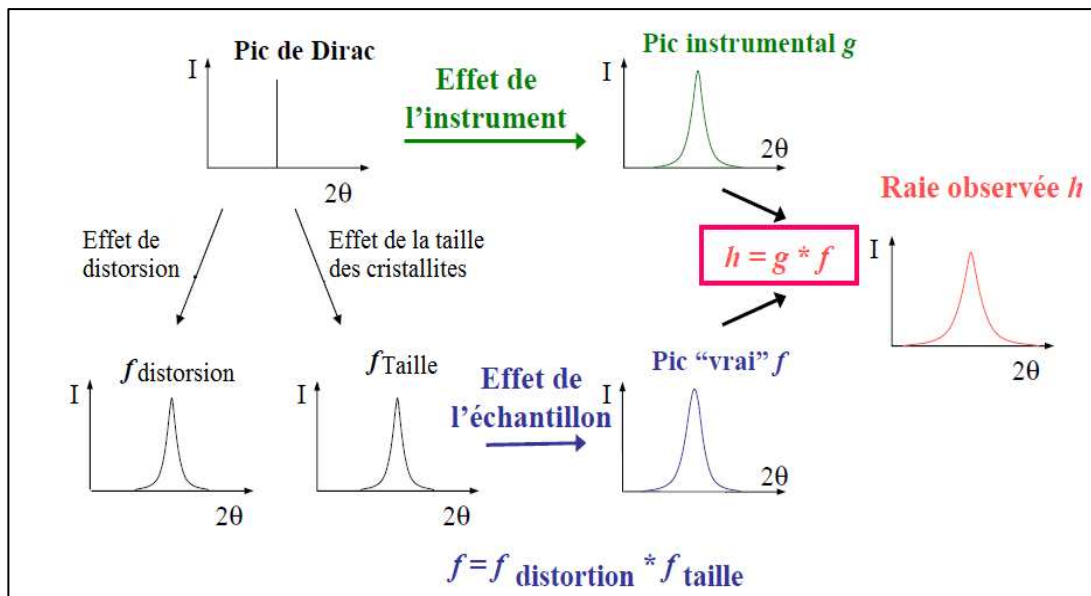


Fig. III.6. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

III.1.1.7. Méthodes d'analyses des profils des raies.

Au cours du vingtième siècle et grâce à l'amélioration des appareils de diffraction des rayons X et au développement de l'outil informatique, l'étude des effets précédents a

connu un développement considérable. En effet, trois méthodes ont été établies pour déterminer la taille des cristallites et des microdéformations par analyse du profil des raies. [77].

- Méthode de Waren-Averbach.
- Méthode de Halder-Wagner.
- Méthode de la largeur intégrale.

Dans ce travail, un intérêt plus important est réservé à la méthode de la largeur intégrale que nous avons utilisée lors de notre étude. Néanmoins, des brèves discrétions seront données pour les deux autres méthodes.

a- Méthode de Waren-Averbach

Cette méthode est basée sur la décomposition de la raie en une série de Fourier. Elle est introduite par F.Bertaut en 1949 et développée par D.E. Warren et A.L. Averbach [76]. Le profil du pic mesuré $h(s)$ est pris comme convolution d'une fonction notée $f(s)$, qui traduit le profil réel du pic, et d'une fonction $g(s)$ qui représente l'élargissement dû à l'instrument. Le profil réel du pic s'écrit :

$$h(s)=g(s) \otimes f(s) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Où } s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

Une autre représentation peut être adoptée, il s'agit de représenter les fonctions $g(s)$ et $f(s)$ par leurs transformées de Fourier, $F(g)$ et $F(f)$ respectivement.

La relation (III.1) devient alors :

$$F(h) = F(g) \cdot F(f) \quad (\text{III.2})$$

Cette méthode consiste en premier lieu à déterminer $F(g)$ à partir d'une analyse de la largeur des raies d'un échantillon standard dans le but de déterminer en suite $F(f)$. La détermination de $F(f)$ permettra alors de calculer la transformée de Fourier de celle-ci pour enfin obtenir $f(s)$ qui traduit le profil réel de la raie de diffraction.

La transformée de Fourier dans cette méthode peut s'écrire : [78,79]

$$F(s)=\sum_{L=-\infty}^{+\infty} (A(L)\cos[2\pi(s-s_0)L]+B(L)\sin[2\pi(s-s_0)L]) \quad (\text{III.3})$$

$A(L)$ et $B(L)$: Coefficients cosinus et sinus.

L : longueur d'une colonne d'une unité cellulaire perpendiculaire aux plans de diffraction.

La taille moyenne des cristallites et les microdéformations sont déterminées par l'évolution de $A(L)$ en fonction de L .

b- Méthode de Halder-wagner [80]

Cette méthode est décrite par une fonction de Voigt qui ajuste les profils des raies de diffraction et qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. Ce modèle, permet d'estimer conjointement la taille des cristallites et les microdéformations.

La formule proposée dans ce modèle est la suivante :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (\text{III.4})$$

$\beta^* = \frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$: Largeur en coordonnées réduites.

$d^* = 2 \frac{\sin\theta}{\lambda}$: Distance inter-réticulaire en coordonnées réduites.

β : Largeur intégrale physique, $\beta = \left(\beta_{\text{observée}} - \frac{\beta_{\text{instrumentale}}}{\beta_{\text{observée}}^2} \right)$

$\langle D \rangle$: Taille moyenne des cristallites (nm)

ε : Taux de microdéformation.

θ : Angle de diffraction.

D'après l'équation (III.4), qui est une équation d'une droite, si on trace l'évolution de $\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right)$ pour tous les pics qui apparaissent dans le même diffractogramme, nous pouvons facilement déterminer à la fois la valeur de la taille des cristallites, qui n'est autre que l'inverse de la pente de la droite, et le taux de microdéformations qui sera proportionnel à l'ordonnée à l'origine de cette même droite.

c- Méthode de la largeur intégrale

Dans ce modèle, la largeur intégrale des raies diffractées par des cristaux s'écrit :

- Dans le cas d'un effet de taille des cristallites

$$\beta^D = \frac{\lambda}{D \cos\theta} \quad (\text{III.5})$$

- Dans le cas d'un effet de microdéformation

$$\beta^M = 2\varepsilon \tan\theta \quad (\text{III.6})$$

θ : Angle de diffraction.

β^D : Largeur intégrale dû à la taille des cristallites.

$\langle D \rangle$: Taille moyenne des cristallites.

β^M : Largeur intégrale liée aux microdéformations.

La relation qui gère ce modèle a été proposée par Williamson et Hall (1953) [77]. Ces derniers supposent que les profils des raies de diffraction suivent une fonction de Lorentz qui permet d'additionner les différentes largeurs des raies. Le produit de convolution de deux fonctions lorentziennes est une fonction lorentzienne et la largeur résiduelle ne pourra être que la somme des largeurs élémentaire induites par chacun des deux effets (effet de taille et effet de microdéformation).

D'où la relation suivante :

$$\beta = \beta^D + \beta^M \quad (\text{III.7})$$

β : Largeur intégrale pure.

β^D : Largeur intégrale dû à la taille des cristallites.

β^M : Largeur intégrale liée aux microdéformations.

Des relations (III.5) et (III.6) nous pouvons écrire

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \tan \theta \quad (\text{III.8})$$

D'où

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Or} \quad \frac{d^*}{2} = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad \beta^* = \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (\text{III.10})$$

Donc la relation (III.8) s'écrira :

$$\beta^* = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon d^* \quad (\text{III.11})$$

La relation (III.11) est une équation d'une droite. En traçant β^* en fonction de d^* nous pouvons déduire facilement la taille moyenne des cristallites ($\langle D \rangle$). Cette dernière n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine. Nous pouvons également calculer le taux de

microdéformation ε (%) qui est en réalité la pente de cette droite.

Ce model permet, comme démontré précédemment, de séparer les effets de la taille des cristallites et les effets des microdéformations.

III.1.1.8. Correction des élargissements dus à l'instrument.

Dans les méthodes précédentes la contribution de l'appareil est supposée éliminée puisqu'elle n'apparaît dans aucune relation qui gère ces modèles. La détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil expérimental. Pour éliminer la contribution de l'instrument à l'élargissement des raies de diffraction il suffit de mesurer l'évolution de la largeur des raies d'un échantillon étalon avec des cristallites suffisamment grandes et dénué de microdéformations pour que les effets de la taille et ceux des microcontraintes n'interviennent pas. Seule la largeur instrumentale apparaît.

Pour les profils Gaussien et Lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentales et instrumentales.

On définit le facteur de forme (ϕ) d'une raie de diffraction comme le produit de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) par l'inverse de sa largeur intégrale ($1/\beta$).

$$\phi = \text{FWHM}/\beta.$$

La valeur du facteur de forme permet de nous renseigner sur le type de correction à utiliser pour une raie de diffraction et pour éliminer la contribution instrumentale. Une raie de diffraction peut être de type Cauchy ($\phi = 0,64$) ou de type Lorentz ($\phi = 0,94$), et quand le facteur de forme prend des valeurs intermédiaires on dit que les deux fonctions contribuent dans la forme de cette raie.

Trois corrections sont donc possibles selon les valeurs du facteur de forme ϕ . Ces corrections sont portées dans le tableau III.2.

Tableau.III.2. Type de correction en fonction du facteur de forme ϕ

Type de correction	Facteur de forme ϕ
$\beta_{\text{échantillon}} = \beta_{\text{observée}} - \beta_{\text{instrumentale}}$	$\phi = 2/\pi = 0,636$
$\beta_{\text{échantillon}} = \beta_{\text{observée}} - \frac{(\beta_{\text{instrumentale}})^2}{\beta_{\text{observée}}}$	$0,636 < \phi < 0,939$
$\beta_{\text{échantillon}} = \sqrt{\beta_{\text{observée}}^2 - \beta_{\text{instrumentale}}^2}$	$\phi = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0,939$

III.2. Granulométrie laser

Afin d'estimer la taille des particules qui constituent nos mélanges broyés à différents temps, nous avons fait appel à la granulométrie laser. Le granulomètre utilisé dans cette étude est de type Coulter LS 1100.

III.2.1. Principe de fonctionnement d'un granulomètre laser

III.2.1.1. Introduction

Créée dans les années 1970, la granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules comprises entre 0,05 et 1000 μm [81]. L'avantage de cette technique réside dans sa précision, ce qui lui confère une utilisation très large dans les laboratoires de recherche puisqu'elle convient à tout type de poudre.

III.2.1.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un granulomètre laser est basé sur la diffraction de la lumière. En effet, la distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau.

La granulométrie laser repose sur les théories de Fraunhofer et de Mie [82]. Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, l'effet de bord des particules contribue considérablement à l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Pour tracer la courbe granulométrique, le modèle mathématique utilisé est la théorie de Fraunhofer. Dans ce modèle il n'est pas nécessaire de connaître les indices de réfraction ni de l'échantillon ni du milieu qui règne dans l'enceinte du granulomètre (milieu porteur). Lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde du faisceau laser incident, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

La figure III.7. montre le schéma de principe du granulomètre utilisé.

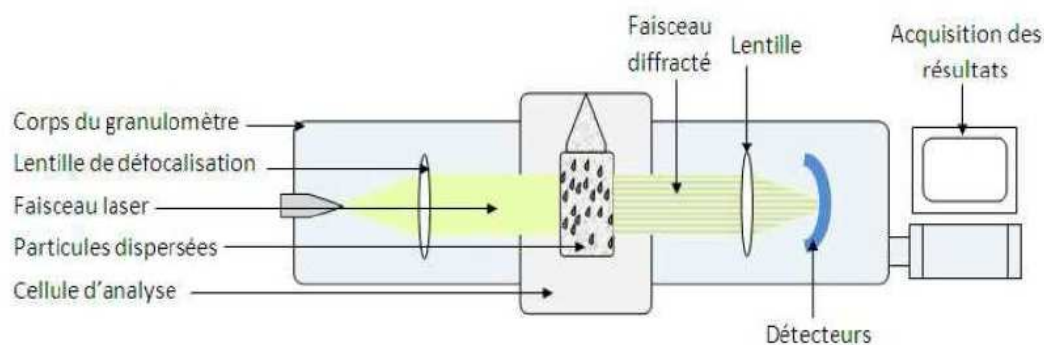


Fig. III.7. Schéma du principe du granulomètre laser.

III.3. Microscopie électronique à balayage

Pour mettre en évidence la morphologie des particules qui constituent les différents mélanges obtenus après broyage, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage. Le microscope utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMERI (figure.III.8) qui est de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS X).

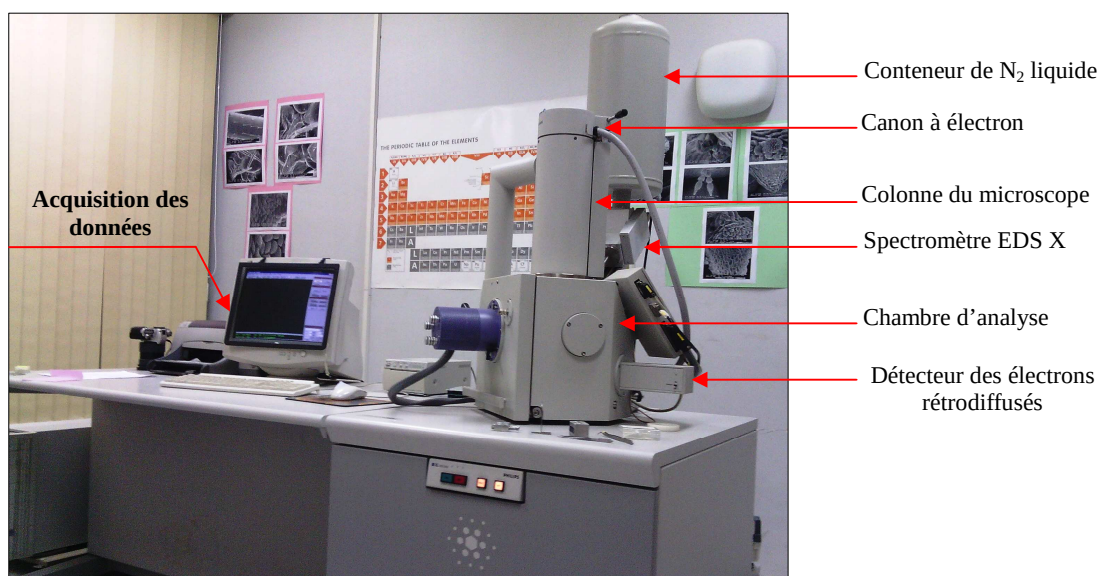


Fig. III.8. Image du microscope électronique à balayage utilisé.

III.3.1. Principe de la microscopie électronique à balayage

III.3.1. Introduction et historique [83,84]

Les premiers travaux décrivant le principe du microscope électronique à balayage remontent à 1935. Ils sont dus à l'ingénieur allemand Max Knoll (1897-1969). En 1938, le premier microscope électronique à balayage a été construit par Manfred Von Ardenne. Bien que ce microscope soit doté d'un tube cathodique, les images étaient enregistrées sur des films photographiques disposés sur un tambour rotatif.

En 1942, le physicien et ingénieur russe Vladimir Zworykin, qui travaillait dans les laboratoires de la Radio Corporation of America à Princeton aux États-Unis, a publié les détails du premier microscope électronique à balayage pouvant analyser une surface opaque. À la fin des années 40, Sir Charles Oatley et Dennis McMullan de l'université de Cambridge au Royaume-Uni, ont lancé un programme de recherche sur le microscope électronique à balayage et ils ont pu construire leur premier MEB (appelé SEM1 pour Scanning Electron Microscopy 1) et en 1952, cet instrument avait atteint une résolution de 50 nm.

En 1960, l'invention d'un nouveau détecteur par Thomas Eugene Everhart et RFM Thornley a accéléré le développement du microscope électronique à balayage. En effet ce détecteur, appelé détecteur des électrons secondaires Everhart-Thornley, est extrêmement efficace pour collecter les électrons secondaires ainsi que les électrons rétrodiffusés (selon la polarisation de la grille de Faraday monté sur ce détecteur), il devient très connu et se retrouve sur presque tous les microscopes électroniques à balayage.

Depuis, les MEB sont très utilisés est très efficaces pour l'exploration de n'importe quel type d'échantillon. Tous les laboratoires de recherche ont recouru à cette technique qui ne cesse de progresser et de s'imposer. Au milieu des années 1990 un nouveau mode d'analyse est mis en évidence, c'est le mode environnemental. Ce mode permet de résoudre la majorité des problèmes que l'utilisateur rencontre lors de l'analyse des échantillons isolants tel que les céramiques, les polymères, les échantillons biologiques, organiques,...etc. L'analyse de ce type d'échantillons en mode conventionnel engendre des effets de charge qui donnent des résultats très médiocres. Le mode environnemental donne l'opportunité d'analyser ce type d'échantillon sans que ces derniers soient métallisés. On parle alors de Microscope Electronique à Balayage Environnemental (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy).

III.3.2. Principe de fonctionnement d'un MEB

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et de la morphologie des objets. Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction d'un faisceau très fin d'électron, préalablement accéléré avec des tensions qui varient entre 0.1 et 30 kV, avec les atomes qui constituent les échantillons à observer [85]. Avant d'être accélérés, les électrons sont extraits d'un filament chauffé (effet thermoélectronique) ou d'une pointe portée à un très haut potentiel négatif (émission de champ). Ces électrons s'échappent d'une zone quasi ponctuelle. Une anode dotée d'une fente produit le champ accélérateur de ce faisceau d'électrons. À la sortie du canon, le faisceau d'électrons est condensé à l'aide des lentilles électromagnétiques appelées condenseurs puis focalisé sur la surface à explorer par des lentilles objectives. Une fois focalisé ce faisceau balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon à explorer. Le balayage est assuré par les déflecteurs ou les bobines de balayage.

La figure III.9 montre le schéma du principe d'un microscope électronique à balayage.

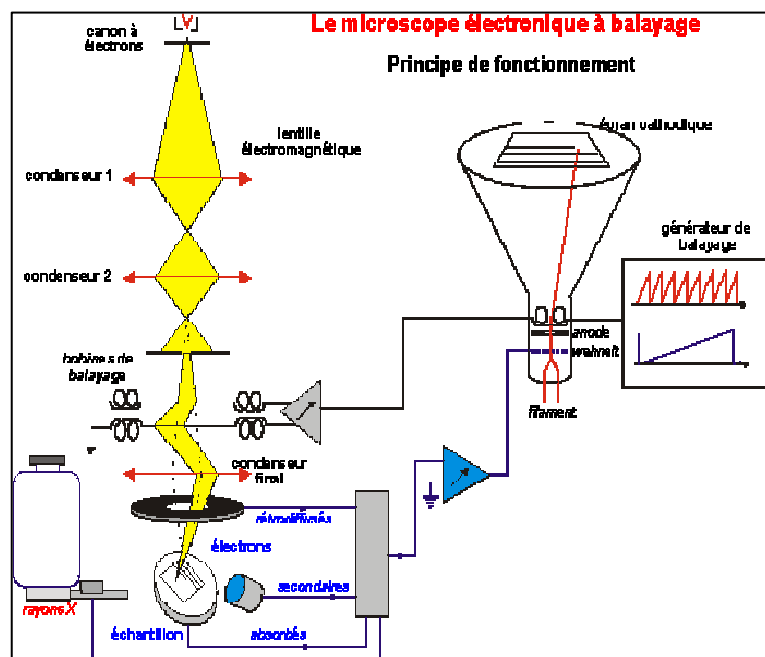


Fig. III.9. Schéma de principe d'un MEB.

III.3.3. Constituants d'un MEB

III.3.3.1. Le canon à électrons

Le canon à électrons sert à produire les électrons primaires. Sa conception technique est importante pour les performances qu'on désire obtenir [85]. Trois types de canon existent :

- Les canons à émission thermoélectronique à filament de tungstène : C'est le plus utilisé, il convient à la plupart des besoins en image et en analyse. Ce type de canon nécessite un vide de 10^{-6} torr.
- Les canons thermoélectroniques à filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6) : Ils apportent une meilleure performance en brillance et finesse du faisceau produit. Pour éviter l'instabilité et la contamination de ce type de canon, un vide plus poussé est nécessaire, il est de l'ordre de 10^{-8} torr.
- Les canons à émission de champs : Ils permettent d'avoir des brillances meilleures que celles obtenues avec les canons précédents, mais ils nécessitent des vides plus poussés de l'ordre de 10^{-10} torr.

III.3.3.2. La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces dernières sont destinées à focaliser le faisceau primaire sur la surface de l'échantillon à analyser en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille (lentille objectif). Dans la colonne électronique

des bobines, dites de déflexion, s'y trouvent également, elles permettent le balayage du faisceau sur une surface de l'échantillon.

III.3.3.3. Le détecteur des électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant appelé le photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Les photons sont ensuite convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le schéma d'un détecteur d'électron secondaire de type Everhart-Thornley est représenté sur la figure III.10.

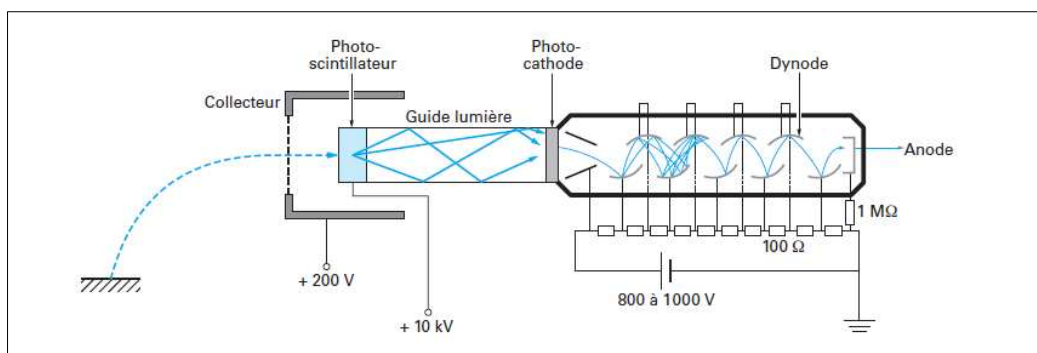


Fig. III.10. Schéma d'un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley. [86]

III.3.3.4. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet deux modes de fonctionnement :

a- Mode A+B ou mode composition

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent. Ce mode donne des renseignements sur la distribution des phases sur la surface analysée.

b- Mode A-B ou mode topographie

Les signaux provenant de la composition s'annulent, seuls ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

III.3.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS X)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en dispersion d'énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de l'énergie des photons X reçus par le spectromètre.

III.3.3.6. La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement. La figure III.11 montre le principe de fonctionnement du balayage et la formation de l'image dans un microscope électronique à balayage.

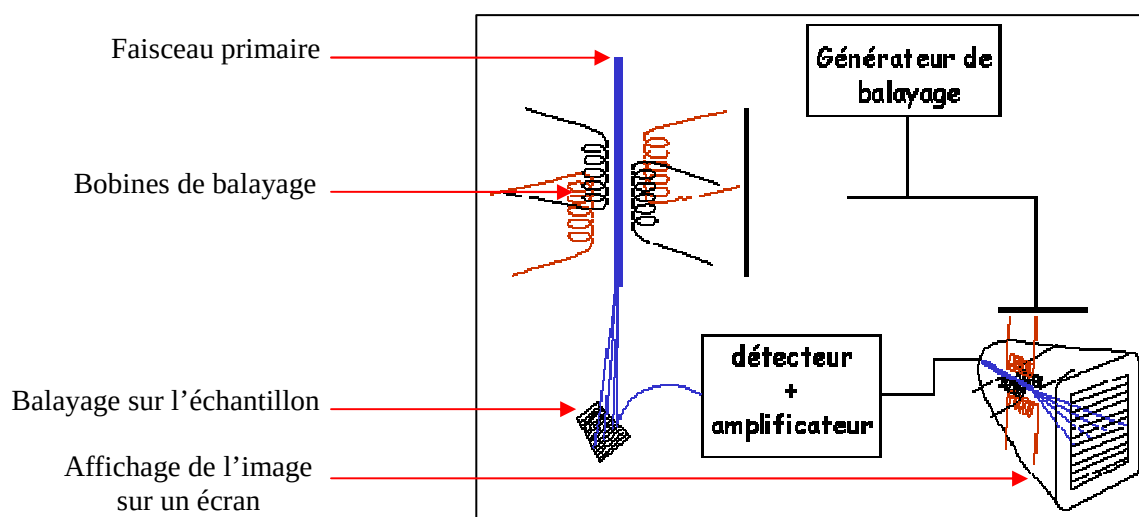


Fig. III.11. Schéma du principe du balayage et la formation de l'image.

III.3.4. Interaction électrons/matière. [87]

Lorsqu'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 frappe la cible (échantillon à analyser), celle-ci est excitée et émet de diverses réponses. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction appelé aussi poire d'interaction (figure III.12).

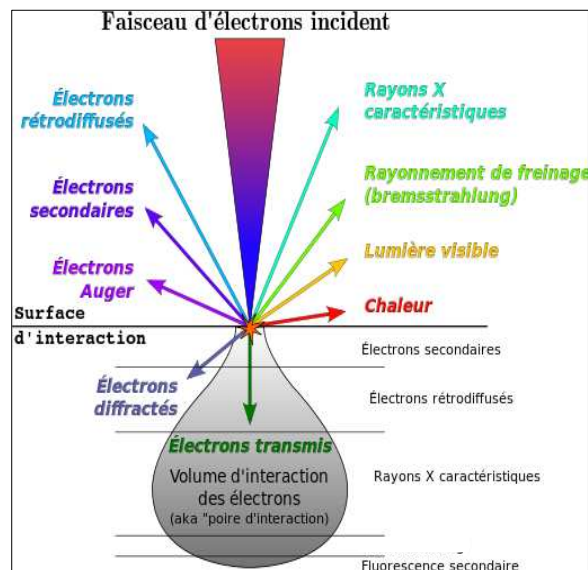


Fig. III.12. Poire d'interaction et les différents signaux émis lors d'une interaction électron/matière.

La forme de ce volume dépend essentiellement de la tension d'accélération et de la densité électronique des atomes qui constituent l'échantillon à analyser. La figure III.13 montre l'évolution de la forme et la profondeur de l'interaction en fonction de la tension accélératrice dans le cas de l'analyse d'un échantillon de fer pur. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

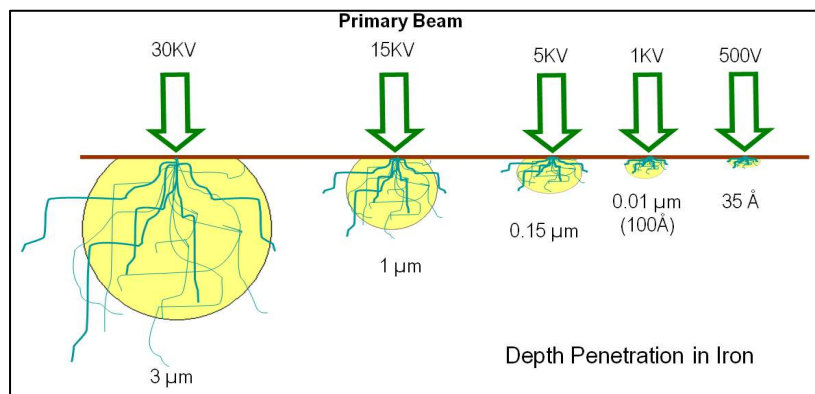


Fig. III.13. Evolution de la forme et de la profondeur de la poire d'interaction en fonction de la tension accélératrice dans le cas d'un échantillon de fer.

a. Collision (Interaction) inélastique (émission des électrons secondaires)

Ce type d'interaction a lieu lorsque l'énergie cinétique totale du système n'est pas conservée. Ces collisions sont de type électron-électron. Elles sont à l'origine de l'émission

des électrons secondaires. Ces derniers sont des électrons de la cible, ils ont une énergie relativement faible ($<50\text{eV}$). Ils proviennent des couches superficielles ce qui permet d'avoir des images topographiques des surfaces analysées.

b. Collision (Interaction) élastique (émission des électrons rétrodiffusés)

Cette interaction a lieu lorsque l'énergie cinétique totale du système est conservée. Ces interactions sont de type électron-noyau, elles sont à l'origine de l'émission des électrons rétrodiffusés. Ces derniers sont des électrons du faisceau primaire, après avoir interagi avec le noyau de la cible, ils sont déviés avec une perte d'énergie. Ce signal dépend essentiellement du numéro atomique (Z) des atomes de la cible, ce qui, d'un point de vue expérimental, donne naissance à un contraste de composition ou un contraste chimique (éventuellement topographique selon la polarisation des différentes diodes servant de détection).

c- Emission de rayons X [88]

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes ce qui rend ces dernier dans un état excité. La désexcitation se traduit par remplacement des électrons éjectés par d'autres électrons des couches supérieurs. Ces transitions s'accompagnent par émission des photons X caractéristiques. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

III.4. Matières premières

Dans le but d'élaborer des mélanges nanostructurés nous avons utilisé des poudres de fer et de chrome. Le tableau III.3. donne les degrés de pureté de ces poudres et leur provenance.

Tableau.III.3. Provenance et pureté des poudres utilisées

Poudre	provenance	Pureté (%)
Fer (Fe)	RIEDEL-DEHAËN AG	99,96
Chrome (Cr)	RIEDEL-DEHAËN AG	99,95

III.4.1. Analyse microstructurale

Dans le but de visualiser la morphologie des particules des poudres de fer et de chrome qui ont servi pour l'élaboration des mélanges nanostructurés, des micrographies MEB en électrons secondaires ont été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.14. À travers ces micrographies nous pouvons constater que les particules de ces différentes poudres ont une morphologie irrégulière. Les particules de fer (figure.III.14.a) sont plus au moins arrondies et le chrome (figure.III.14.b) présente un aspect polyédrique.

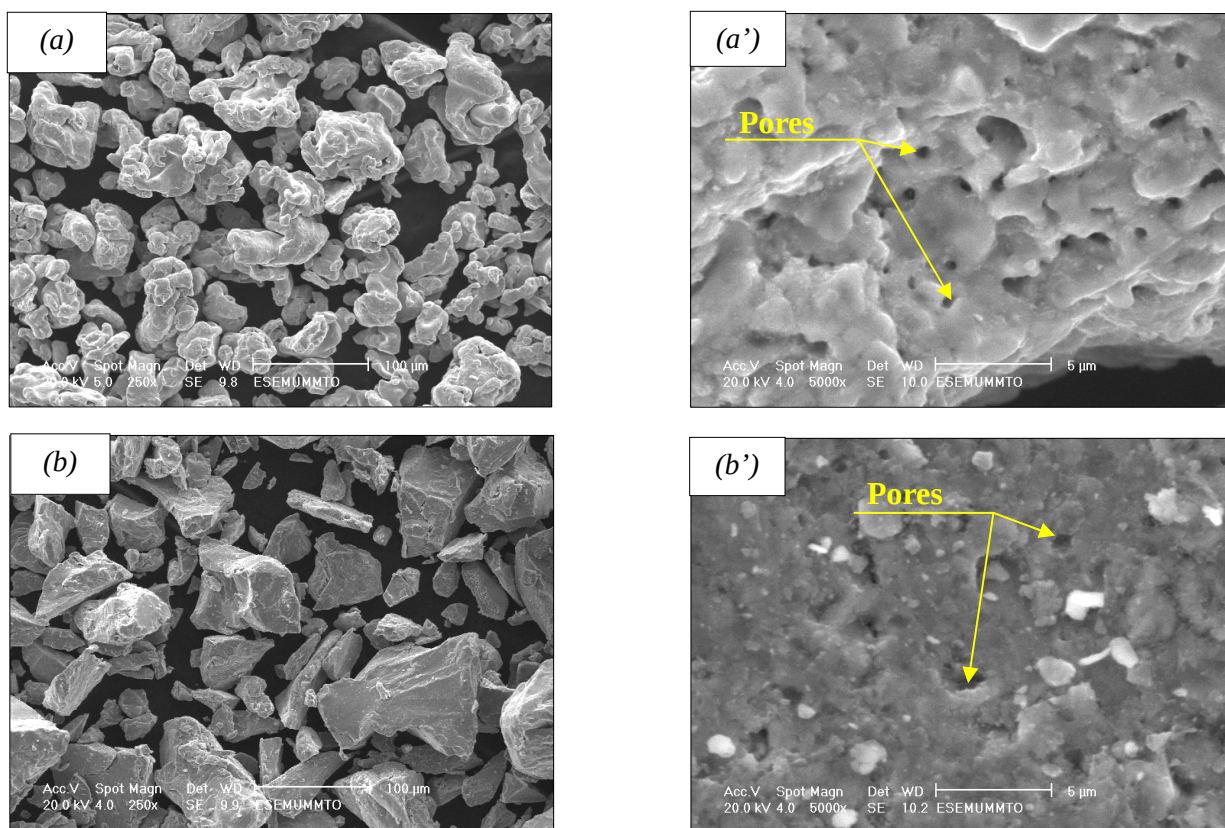


Fig. III.14. Micrographies MEB des poudres initiales

Fe : (a) et (a')

Cr : (b) et (b')

Avec un grossissement de 5000 fois, nous pouvons remarquer la présence de la microporosité sur les particules de fer (Figure III.14. a') et sur celles du chrome (Figure III.14. b').

III.4.2. Microanalyse EDS X

Des microanalyses ont été effectuées sur les surfaces des particules des poudres de départ, les résultats sont représentés sur la figure III.15. Les spectres EDS obtenus concernent uniquement les microanalyses réalisées dans les régions encadrées avec un rectangle rouge. La région analysée a 11 μ m de longueur et 7 μ m de largeur, ce qui donne une surface de 77 μ m².

Ces microanalyses révèlent la présence uniquement des éléments constitutifs de chaque poudre. Ceci confirme l'excellente pureté des poudres initiales.

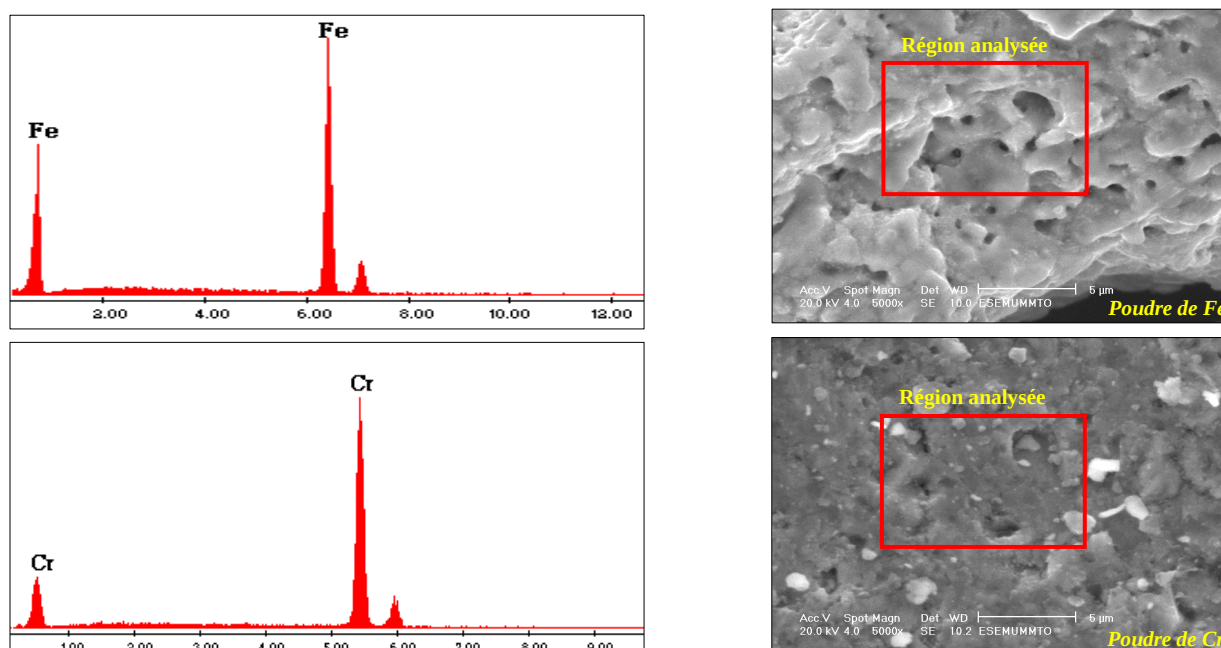


Fig. III.15. Microanalyses EDS effectuées sur les particules des poudres de fer et chrome.

III.4.3. Caractérisation structurale des poudres de départ

Des diffractogrammes des poudres de départ, analysées séparément, ont été réalisés sur un diffractomètre de type Bruker D8. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure.III.16.

Dans les deux cas les diffractogrammes mettent en évidence uniquement les pics correspondant au fer (figure.III.16.a) conformément à la fiche JCPDS 00-006-0696 et ceux correspondant au chrome (figure III.16.b) donnés par la fiche JCPDS 00-006-0694. Ceci témoigne également de la bonne pureté des deux éléments (Fe et Cr).

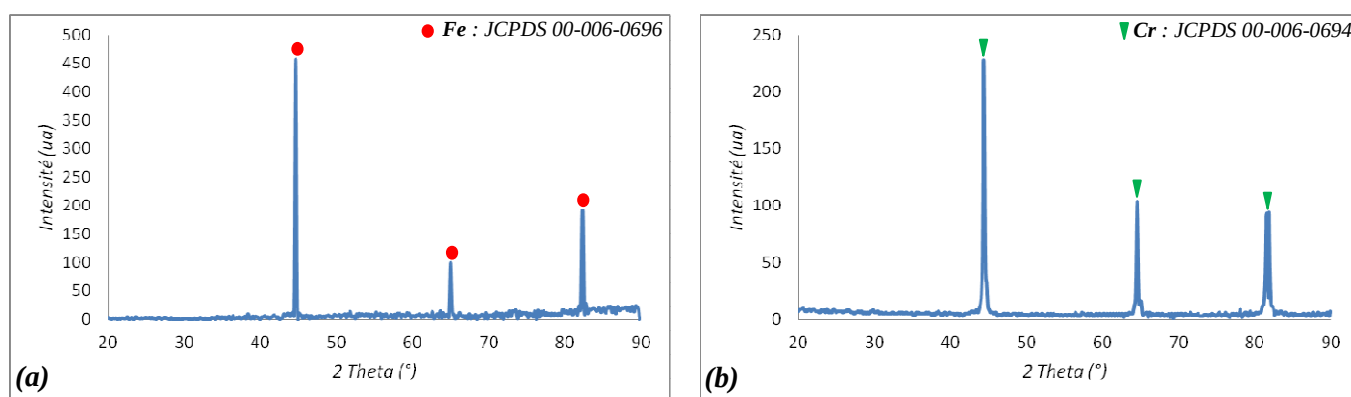


Fig. III.16. Diffractogrammes des poudres initiales.
Fer (a) et chrome (b)

III.4.4. Analyse granulométrique

Afin d'avoir une idée sur la distribution de la taille des particules pour les deux poudres initiales, des analyses granulométriques ont été réalisées sur chaque type de poudre. Les courbes de répartitions granulométriques superposées à celle de la variation du volume cumulé sont reportées sur la figure.III.17.

La poudre de fer et celle du chrome (figure.III.17. a et b) représentent une variation granulométrique monomodale de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Les courbes de volume cumulé pour les deux poudres (Fe et Cr) montrent que 50% de leur volume est constitué de particules de tailles inférieures à $80\mu\text{m}$.

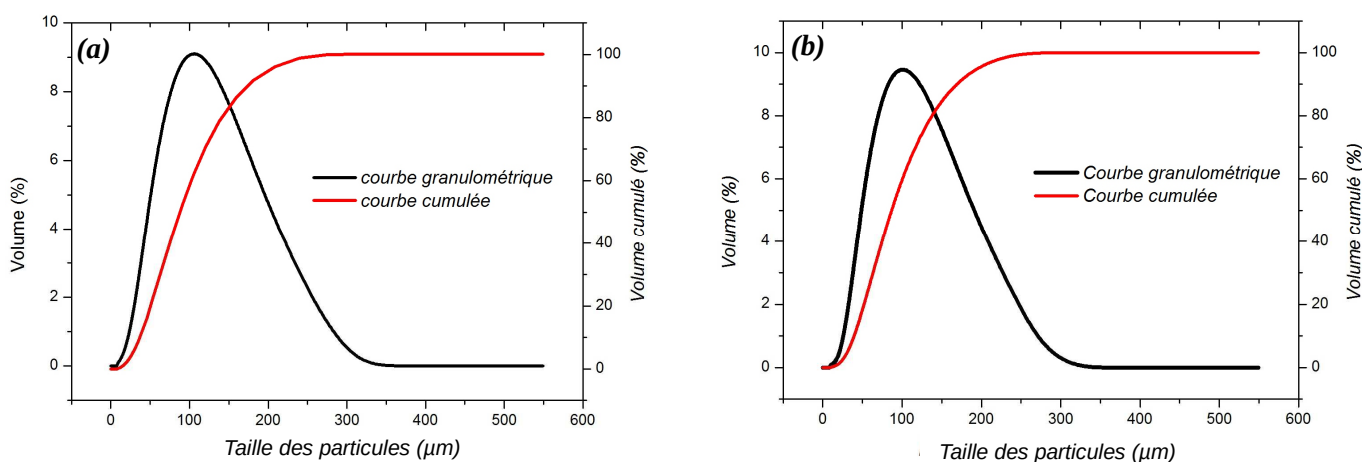


Fig. III.17. Courbes granulométriques des poudres de fer (a) et chrome (b).

III.5. Élaborations des échantillons et procédures expérimentales

Dans le but d'élaborer les mélanges nanostructurés de fer-chrome nous avons utilisé un broyeur de type Spex 8000M.

III.5.1. Description du broyeur Spex 8000M

Ce type de broyeur est couramment utilisé dans des laboratoires de recherche pour élaborer des mélanges de poudres nanostructurées.

Le Spex 8000 est constitué d'une seule jarre dans laquelle le mélange à broyer et des billes en acier inoxydable sont introduits. Cette jarre est montée sur un dispositif désaxé pour effectuer des mouvements de vibration tridimensionnels (en forme de 8) à haute fréquence dès qu'il est entraîné par un moteur. Cet appareil permet d'atteindre des finesses de broyage particulièrement poussées. En exécutant ces mouvements vibratoires, les forces centrifuges résultantes agissent sur le contenu de la jarre en produisant des chocs très intenses entre les particules des poudres et les parois de la jarre et entre ces particules et les billes en acier. Ainsi, en fonction du temps de broyage nous arrivons à élaborer des mélanges nanostructurés métastables.

La figure III.18 montre le broyeur utilisé.

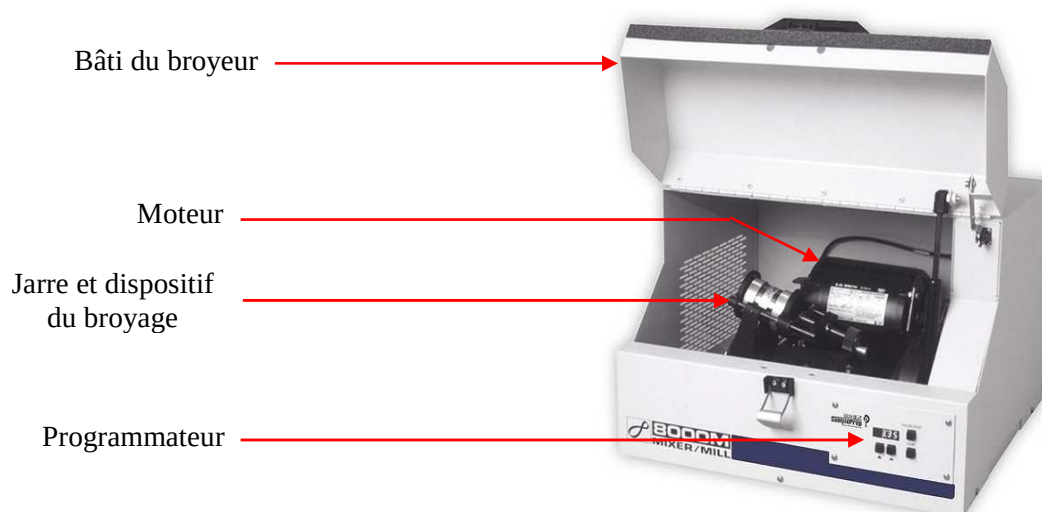


Fig. III.18. Broyeur de type Spex 8000M.

III.5.2. Conditions de broyage

Nous avons choisi la composition Fe 20%Cr. On note que les quantités des éléments sont prises en masse. Pour tous les échantillons, un rapport de 10 entre la masse des billes et la masse de la poudre à broyer est respecté.

Avant de procéder au broyage des mélanges, une homogénéisation de ces derniers a été effectuée à l'aide d'un moteur tournant à une vitesse de 60tr/min pendant 10 minutes. Pour éviter l'oxydation des mélanges à l'intérieur de la jarre, le broyage a été réalisé sous une atmosphère d'argon. Les temps de broyage choisis sont 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.

Les conditions expérimentales de l'opération de broyage sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Conditions expérimentales du broyage.

Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes	Acier inoxydable
Diamètre des billes	10mm
Masse totale des billes	46g
Rapport masse de poudre/ masse des billes	1 : 10
Masse totale des mélanges	4,6g
Masse des constituants du mélange • Fe 20%Cr	Fe : 3,68g, Cr : 0,92g
Atmosphère du broyage	Argon
Temps de broyage	1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h

III.5.3. Traitement thermique des poudres broyées

L'étude de la stabilité de la nanostructure des mélanges à température nécessite un traitement thermique des mélanges de poudres ont été comprimés sous formes de pastilles par compression uniaxiale.

Dans les paragraphes qui suivent une description des procédures de compression et celle du traitement thermique seront présentées.

III.5.4. Elaboration des pastilles par compression uniaxiale

A l'aide d'une presse hydraulique et une pastilleuse cylindrique (figure III.19), les différents mélanges de poudre sont soumis à une compression uniaxiale. La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique de diamètre 13mm dans lequel coulisent deux pistons en acier traité. L'ajustement glissant des pistons empêche l'échappement des particules pendant l'opération de compression effectuée comme suit :

La poudre est introduite entre les pistons cylindriques de la pastilleuse. Une pression uniaxiale de 4 MPa est appliquée sur un poinçon à l'aide d'une presse hydraulique dotée d'un manomètre. Cette pression est maintenue pendant 20 secondes ensuite elle est relâchée et le produit à vert est ainsi extrait de la pastilleuse.

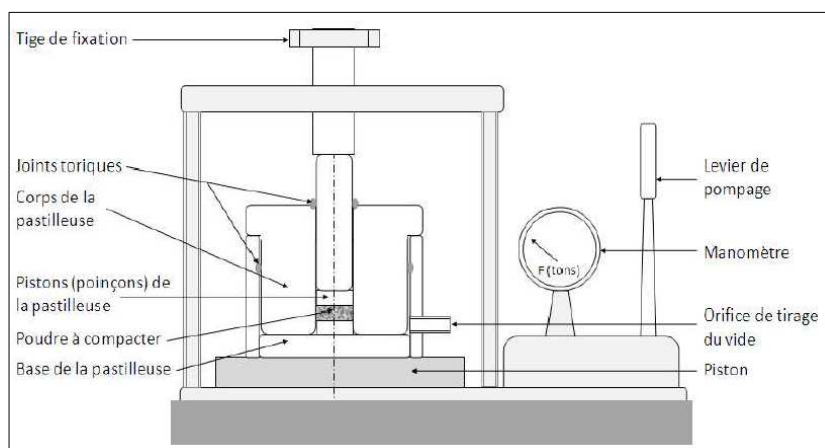


Fig. III.19. Schéma du dispositif de compression uniaxiale.

III.5.5. Le four de traitement thermique.

Un four tubulaire composé d'un tube en céramique, chauffé par des résistors qui peuvent atteindre la température de 1400°C, est utilisé pour le traitement thermique des mélanges. Le four est doté d'un système qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Les pastilles obtenues par compression à froid sont placées sur un porte échantillon et l'ensemble est introduit dans la zone chaude du four.

Un vide primaire est assuré dans le tube au moyen d'une pompe à vide qui est enclenchée pendant 10 minutes après quoi elle est séparée du tube dans lequel l'argon est ensuite injecté. La pression est contrôlée par un manomètre et le gaz en surpression s'échappe à travers une soupape d'huile.

Pour éviter l'oxydation des échantillons une atmosphère dynamique est ainsi assurée

pendant toute l'opération du traitement thermique.

La température est contrôlée par un programmeur électronique par le biais d'un thermocouple Pt-PtRd placé dans la zone chaude du four où est disposé l'échantillon. Ce programmeur permet d'effectuer des cycles de traitement thermique par le réglage des vitesses de chauffe et de refroidissement ainsi le temps du palier isotherme. A l'issue du cycle thermique, les échantillons sont retirés du four après son refroidissement complet.

La figure III.20 représente le schéma du four de traitement thermique.

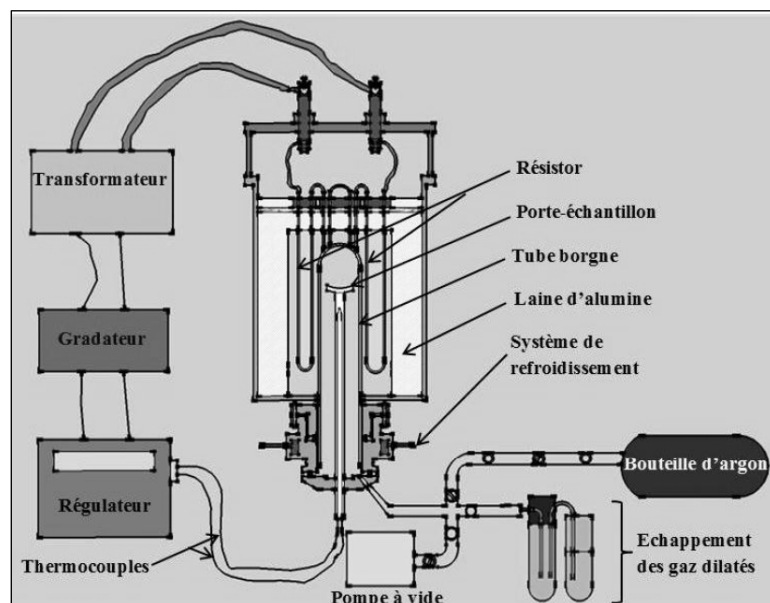


Fig. III.20. schéma du four de traitement thermique de frittage

Les échantillons traités thermiquement sont caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et mécaniquement par des essais de microdureté. Pour toutes ces caractérisations les échantillons doivent subir un polissage mécanique parfait.

Les descriptions des procédures expérimentales du polissage mécanique et de la mesure des microduretés seront exposées dans les paragraphes III.5.6 et III.5.7.

III.5.6. Polissage mécanique

Pour rendre la surface de l'échantillon brillante et sans rayures susceptibles de gêner, plus particulièrement, les caractérisations sur le plan microstructural et pour effectuer les analyses aux rayons X et les essais de microdureté, un polissage mécanique est réalisé. Pour cela une polisseuse à disques de type STRUERS a été utilisée figure (III.21). Le disque a deux vitesses de rotation (150 et 300 tr/ minute). Les surfaces à polir sont mises en contact avec une série successive de papiers abrasifs de granulométries décroissantes (320, 500, 800, 1000, 1200, 2400 et 4000). L'opération est réalisée sous un jet d'eau pour éviter la surchauffe des surfaces à polir. Ensuite les échantillons subissent un polissage de finition sur un feutre imbibé d'une suspension d'alumine 1 heure puis 12 heure jusqu'à l'obtention d'un aspect miroir de la surface de l'échantillon. A la fin de l'opération du polissage, les

échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes puis séchés à l'air froid et sec et soumis enfin à la caractérisation.

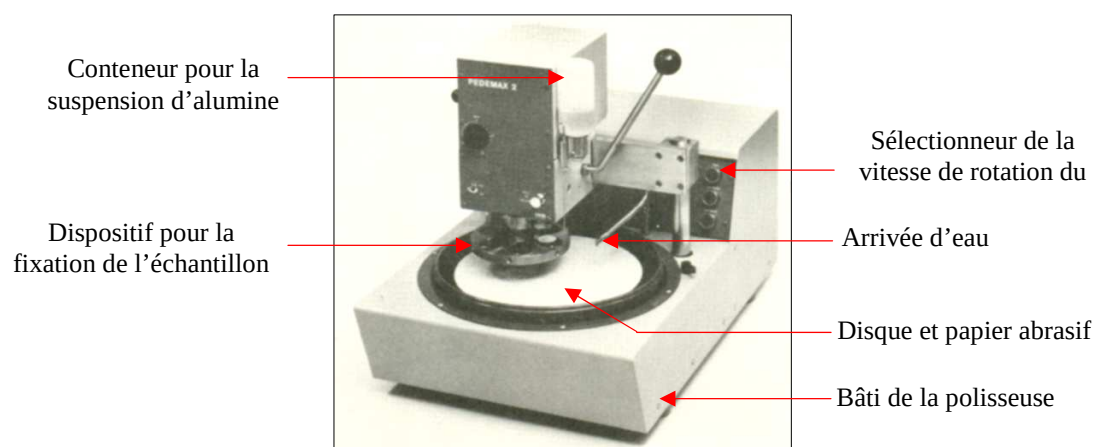


Fig. III.21. La polisseuse à disque.

Chapitre IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET **DISCUSSION**

Résultats expérimentaux et discussion

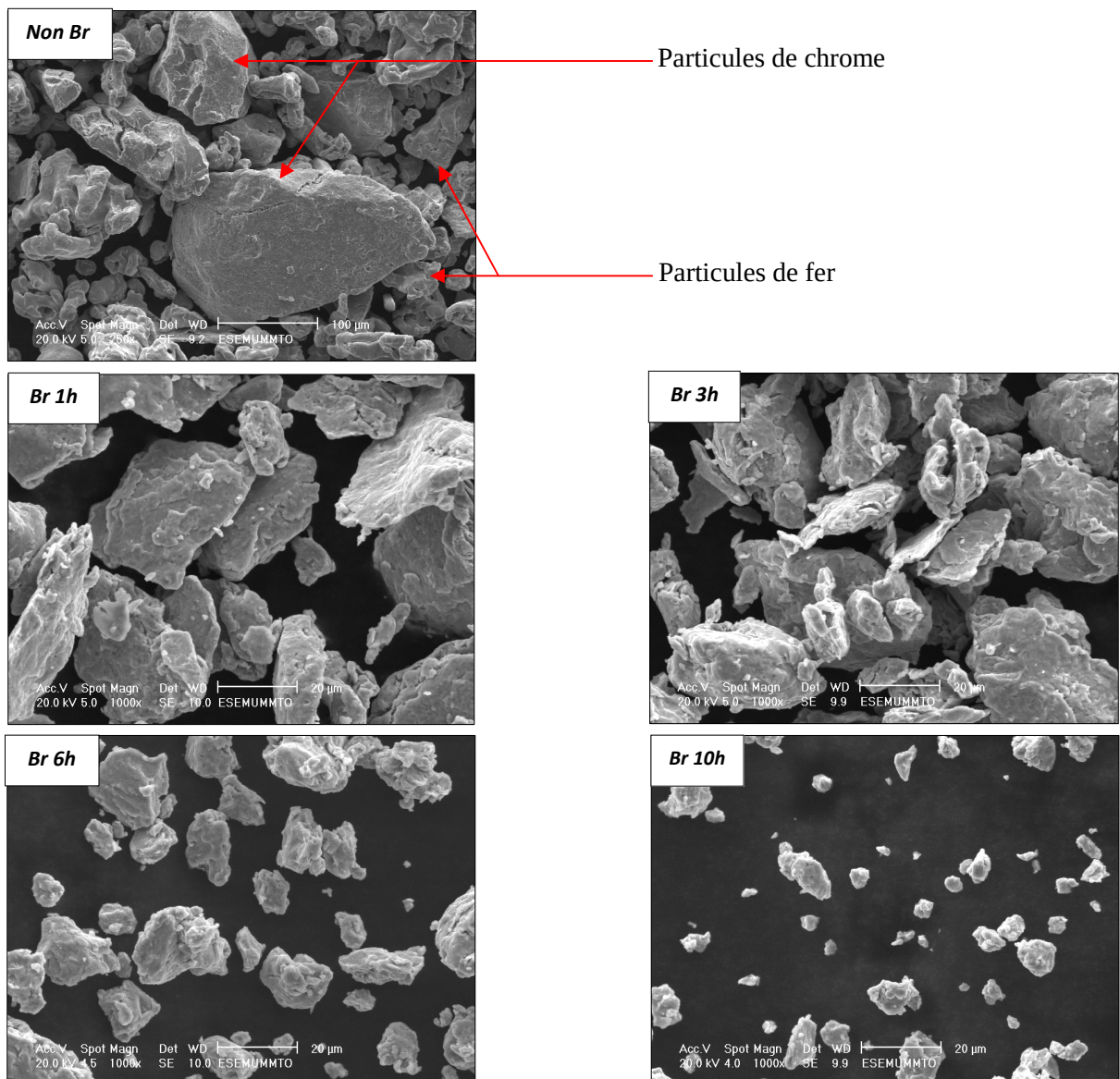
Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges étudiés.

IV.1. Mélange Fe20%Cr.

Le broyage mécanique à haute énergie des mélanges Fe20%Cr a été effectué à l'aide d'un broyeur de type Spex 8000 à des temps de 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h. Les échantillons, ainsi broyés ont été analysés par microscopie électronique à balayage, par granulométrie laser et diffraction des rayons X.

IV.1.1. Caractérisation microstructurale

L'étude de la morphologie des particules constitutives des poudres nanostructurées pour les différents temps de broyage a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1.



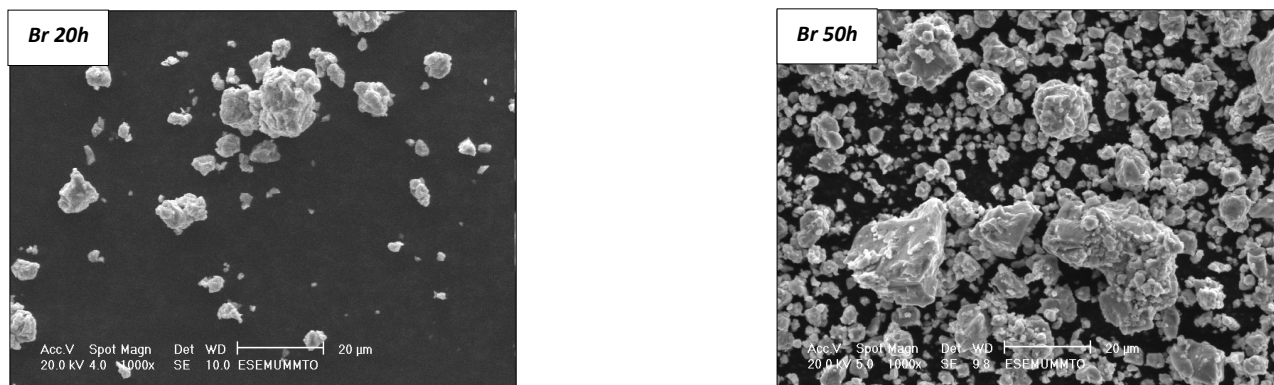


Fig. IV.1. Observations MEB des mélanges Fe20%Cr, non broyés et broyés 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.

Ces images mettent en évidence l'évolution de la morphologie des particules en fonction du temps de broyage. On remarque que l'aspect microstructural a nettement évolué par rapport au mélange non broyé, en effet, nous constatons une réduction de la taille des grains en fonction du temps de broyage. Pour les mélanges broyés 1h et 3h, des structures lamellaires ont été observées, cette caractéristique est obtenue lors du broyage des éléments ductiles [89]. La structure aplatie du mélange dans ces deux cas est la conséquence du phénomène fracture/soudure qui conduit à un échange permanent de matière entre les particules du mélange. En effet lors du broyage à haute énergie ces particules sont prises par petits paquets entre les billes et/ou entre les billes et les parois de la jarre et les différents fragments sont soudés entre eux [90].

A partir de 6h de broyage, la forme des particules est quasi identique et il nous est impossible de différencier les deux éléments qui constituent les mélanges, ce qui laisse penser à la formation de la solution solide. Des agglomérats de particules ont été également observés à partir de 6h de broyage.

IV.1.2. Analyse granulométrique

Afin de mettre en évidence l'évolution de la répartition des tailles des particules dans les différents mélanges, les échantillons broyés ont été analysés à l'aide d'un granulomètre laser. Les courbes granulométriques superposées aux courbes du volume cumulé pour chaque temps de broyage sont portées sur la figure IV.2. Pour le mélange broyé 1h (figure IV.2.a), la courbe granulométrique obtenue est trimodale de l'ordre de 120µm, 230µm et 860µm. La courbe du volume cumulé dans ce cas permet de constater que 50% du volume de cette poudre est constitué de particules d'une taille inférieure à 135µm. Les populations de particules de grandes tailles correspondent à la formation d'agglomérats. Concernant le mélange Fe20%Cr broyé 3h (figure IV.2.b), la courbe granulométrique présente un aspect bimodal d'ordre 60µm et 120 µm, la superposition de la courbe du volume cumulé montre que la moitié de son volume est constituée de particules de taille de 55µm. Dans le cas du mélange obtenu après 6h du broyage (figure IV.2.c), la courbe granulométrique est monomodale de l'ordre de 50µm. Pour ce mélange nous constatons que 50% de son volume est formé de particules avec une taille de 35µm.

Le mélange Fe 20%Cr broyé 10h (figure IV.2.d) présente une courbe granulométrique bimodale de l'ordre de $40\mu\text{m}$ et $230\mu\text{m}$, la représentation de la courbe du volume cumulé montre que 50% du volume de cette poudre est constitué de particules mesurant $27\mu\text{m}$. Les échantillons broyés 20 et 50h présentent des courbes granulométriques trimodales d'ordres $25\mu\text{m}$, $52\mu\text{m}$ et $120\mu\text{m}$ pour le broyé 20h (figure IV.2.e) et $11\mu\text{m}$, $33\mu\text{m}$ et $85\mu\text{m}$ pour le broyé 50h (figure IV.2.f). Les courbes du volume cumulé pour ces deux mélanges montrent que 50% de leurs volume est constitué de particules de taille inférieure à 22 et 17 μm respectivement.

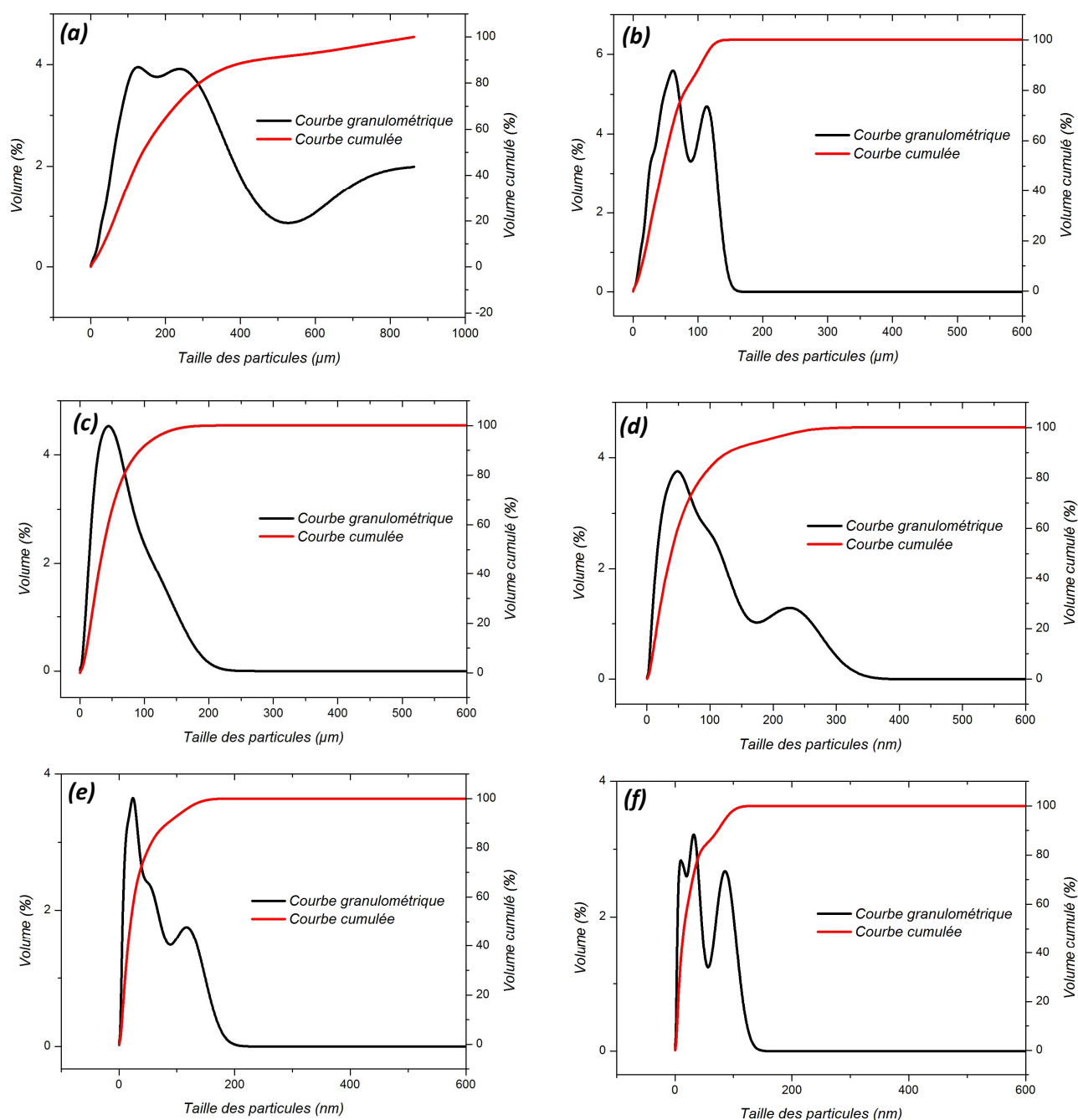


Fig. IV.2. Courbes granulométriques superposées aux courbes du volume cumulé pour les mélanges broyés 1h (a), 3h(b), 6h(c), 10h (d), 20h(e) et 50h (f).

Le tableau IV.1 résume les résultats des analyses granulométriques obtenus.

Tableau IV.1 : Résultats d'analyse granulométrique du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.

Temps de broyage	Type de la courbe granulométrique et son ordre	Taille des particules constituant 50% du volume des mélanges.
1h	Trimodale d'ordre 120 μ m, 230 μ m et 860 μ m	150 μ m
3h	Bimodale d'ordre 60 μ m et 120 μ m	55 μ m
6h	Monomodale d'ordre 50 μ m	33 μ m
10h	Bimodale d'ordre 40 μ m, 230 μ m	27 μ m
20h	Trimodale d'ordre 25 μ m, 52 μ m et 120 μ m	22 μ m
50h	Trimodale d'ordre 11 μ m, 33 μ m et 85 μ m	17 μ m

Pour confirmer la réduction de la taille des particules en fonction du broyage, la courbe représentant la taille des particules constituant 50% du volume de chaque mélange en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure IV.3. Elle révèle une décroissance rapide des tailles des particules en fonction du temps broyage et ce jusqu'à 6h, elle passe de 150 μ m pour 1h de broyage à 33 μ m à 6h de broyage. A partir de 6h de broyage la taille des particules tend à se stabiliser pour atteindre 17 μ m après 50h de broyage.

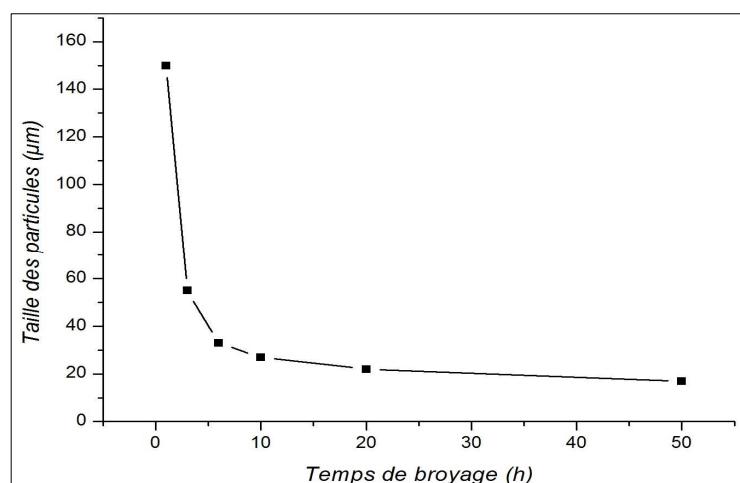


Fig. IV.3. Evolution de la taille des particules qui constituent 50% du volume des mélanges en fonction du temps de broyage.

IV.1.3. Analyse par diffraction des rayons X

IV.1.3.1. Caractérisation des mélanges broyés

Pour déterminer l'évolution des paramètres cristallographiques des différents mélanges en fonction du temps de broyage, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées. Pour mettre en évidence les pics essentiels de diffraction du fer et ceux du chrome nous avons choisi d'effectuer la caractérisation entre 20 et 90° avec une vitesse d'avancement du détecteur de 0,013°/seconde. La figure IV.4 représente individuellement les diffractogrammes du mélange Fe20%Cr obtenu en fonction du temps de broyage.

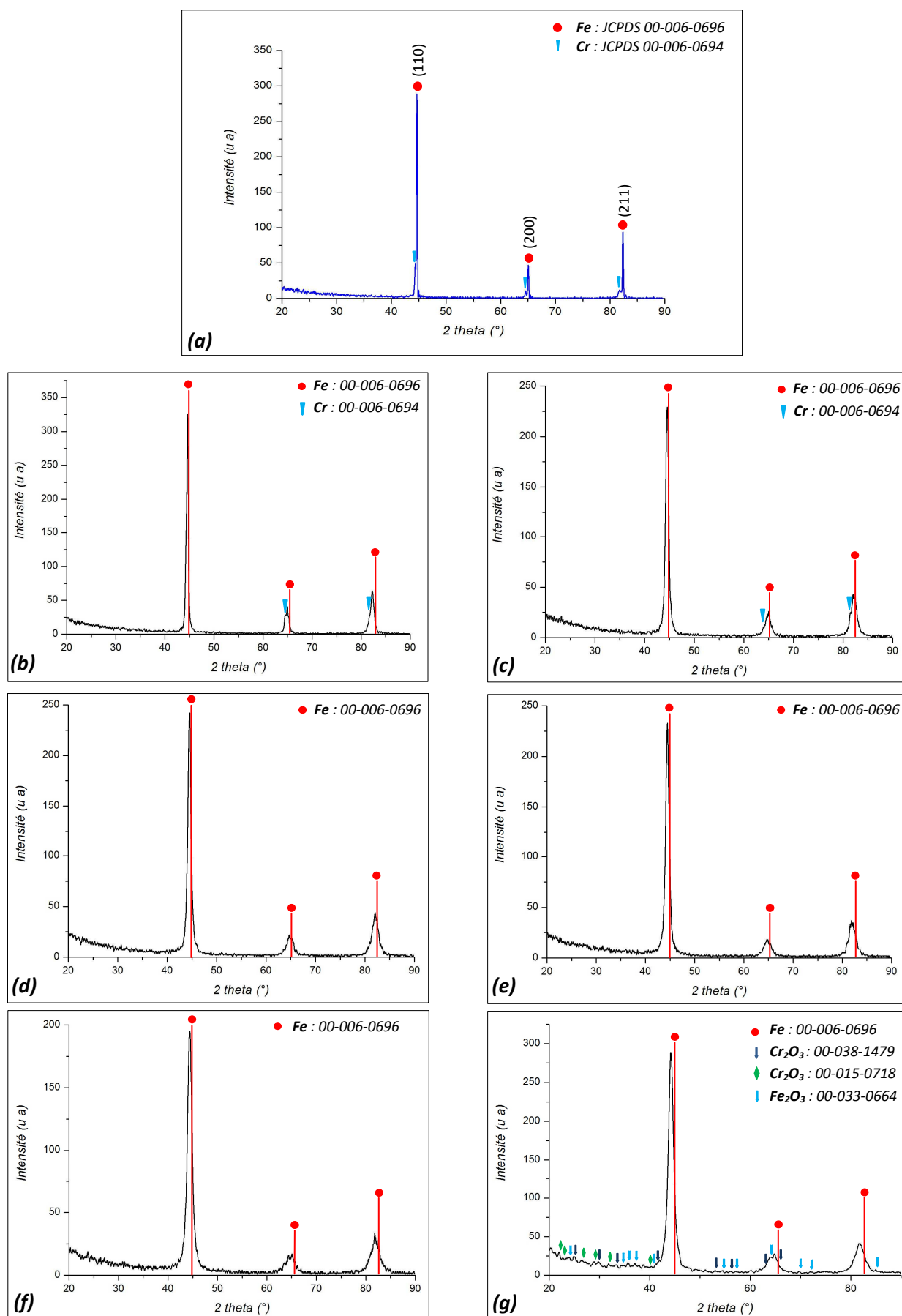


Fig. IV.4. Diffractogrammes obtenus pour le mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.
(a) : non broyé, (b) : broyé 1h, (c) : broyé 3h, (d) : broyé 6h, (e) : broyé 10h, (f) broyé 20h et (g) : broyé 50h.

Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse du mélange non broyé (figure IV. 4. a) met en évidence les pics fins et distincts du fer (CC) et du chrome (CC) identifiés selon les fiches JCPDS 00-023-0696 et 00-023-0694 respectivement. A partir d'une heure de broyage nous constatons un décalage vers les petits angles du pic du fer. Ceci est attribué à l'augmentation de son paramètre de maille qui est la conséquence du début de la diffusion du chrome dans le réseau cristallin du fer pour former une solution solide de substitution. Nous remarquons également que des petits pics relatifs à quelques oxydes sont apparus après 50 heures de broyage. On identifie un oxyde de fer de formule chimique Fe_2O_3 (JCPDS : 00-033-0664) et deux oxydes de chrome Cr_2O_3 selon les fiches JCPDS : 00-038-1479 et 00-015-718. Ces oxydes sont probablement formés lors du broyage ce qui signifie que l'atmosphère dans le conteneur utilisé n'était pas totalement neutre.

Pour une meilleure représentation et pour constater l'évolution des pics de diffraction en fonction des différents temps de broyage, nous avons superposé les diffractogrammes obtenus pour chaque temps de broyage. Les résultats sont représentés sur la figure IV.5.

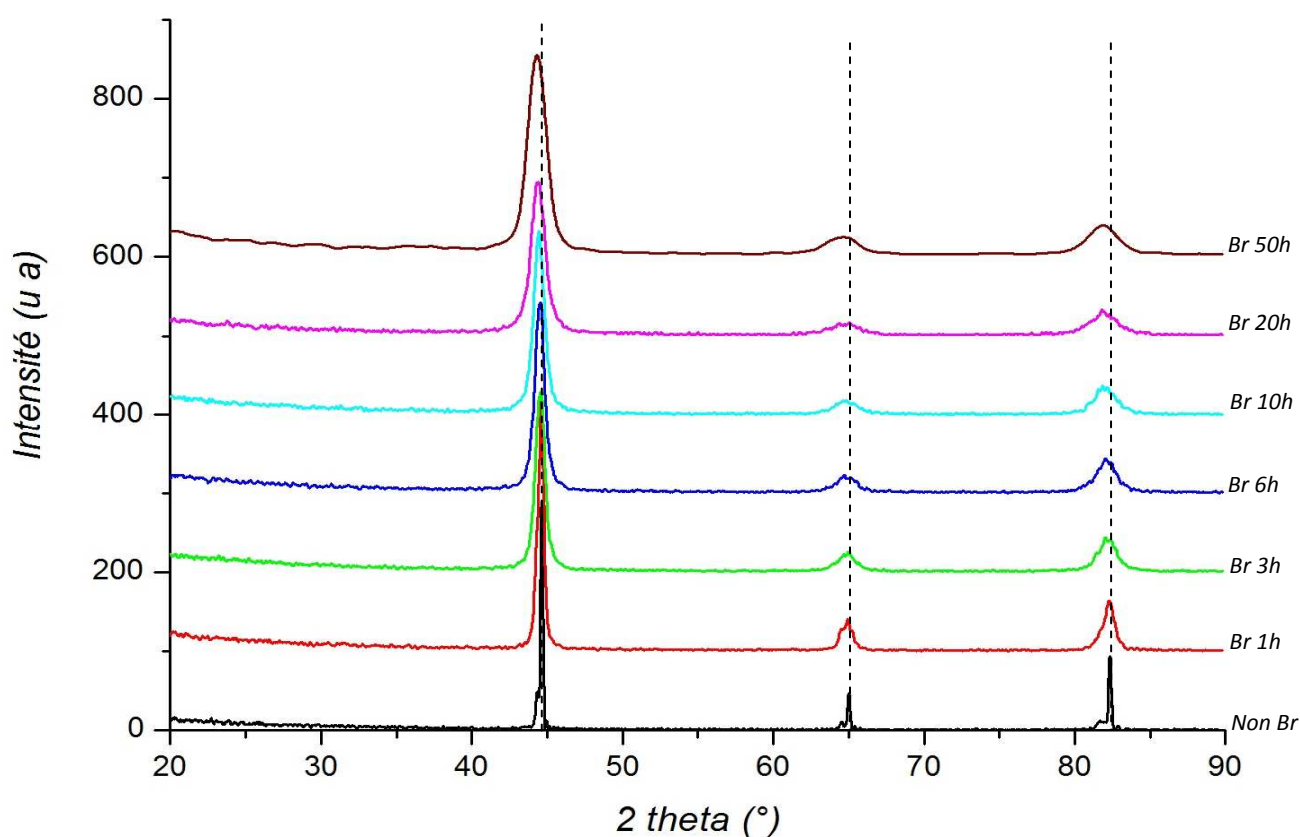


Fig. IV.5. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.

En fonction du temps de broyage, l'intensité des pics diminue et les largeurs des raies de diffraction augmentent progressivement. Ceci est attribué aux effets conjugués de la taille des cristallites (domaines cohérents de diffraction) et des microdéformations engendrées lors du broyage.

La mesure des tailles moyennes des cristallites et les taux des microdéformations en fonction du temps de broyage sera présentée et détaillée dans ce chapitre.

Nous remarquons également que les pics de diffraction relatifs au chrome commencent à disparaître à partir de 3h de broyage.

Un agrandissement du pic le plus intense (110) correspondant au fer a été effectué et donné sur la figure IV.6. Il permet de montrer l'évolution de ce pic en fonction du temps de broyage.

Sur cette figure, l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage apparaît clairement et accompagné d'un décalage « $\Delta\theta$ » progressif des pics de diffraction vers les petits angles. Ce dernier est la conséquence de l'augmentation des distances inter réticulaires du fer (donc du paramètre de maille de cet élément). Cette augmentation ne pourrait être expliquée que par la dissolution du chrome dans le réseau cristallin du fer pour former une solution solide de substitution [91].

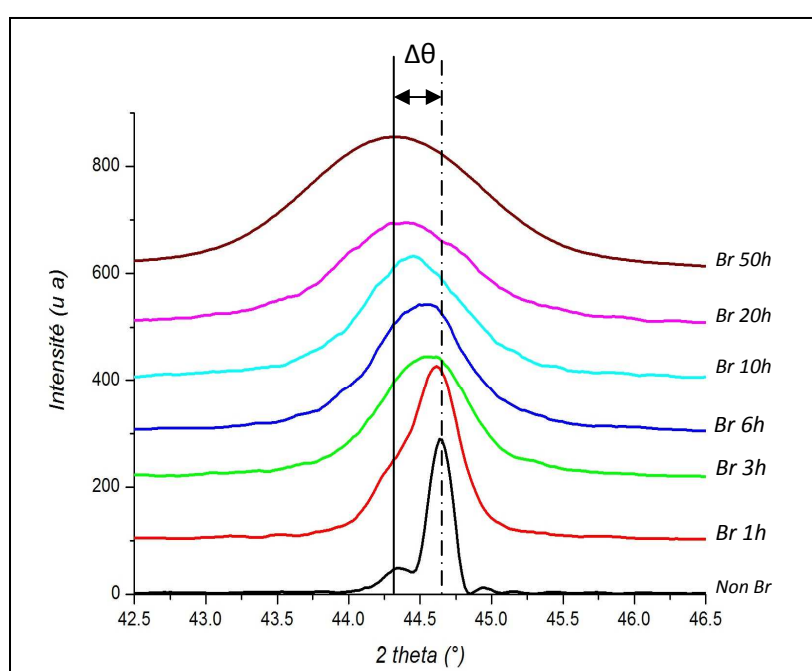


Fig. IV.6. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.

IV.1.3.2. Calcul des paramètres cristallographiques

IV.1.3.2.1. Paramètre de maille

La relation utilisée pour estimer le paramètre de maille dans le cas de la maille cubique du fer est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{IV.1})$$

d_{hkl} : Distance inter réticulaire, calculée directement à partir des diffractogrammes.

h, k et l : Les indices de Miller du pic considéré.

Dans notre cas, nous allons nous intéresser au pic le plus intense du fer (110) et on détermine les distances inter reticulaire correspondantes pour enfin calculer le paramètre de maille en fonction du temps de broyage. Les résultats sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau. IV.2. Valeurs de θ , d_{hkl} et a en fonction du temps de broyage pour le pic (110) du fer

Temps de Broyage Paramètre	0h	1h	3h	6h	10h	20h	50h
θ (°)	22,3330	22,3220	22,3000	22,2780	22,2590	22,2450	22,2155
d_{hkl} (nm)	0,20271	0,20280	0,20299	0,20318	0,20335	0,20347	0,20365
a (nm)	0,28667	0,28681	0,28707	0,28734	0,28758	0,28775	0,28801

La figure IV.7 représente l'évolution du paramètre de maille de la famille de plan (110) du fer en fonction du temps de broyage. On constate qu'il augmente d'une manière conséquente dans les premières heures du broyage, c'est le début de la formation de la solution solide. A partir de 6h de broyage, l'augmentation de ce paramètre tend à se stabiliser, ceci est probablement dû à la saturation de la solution solide Fe(Cr). Le réseau du fer tend à atteindre sa limite de solubilité aux durées du broyage dépassant les six heures.

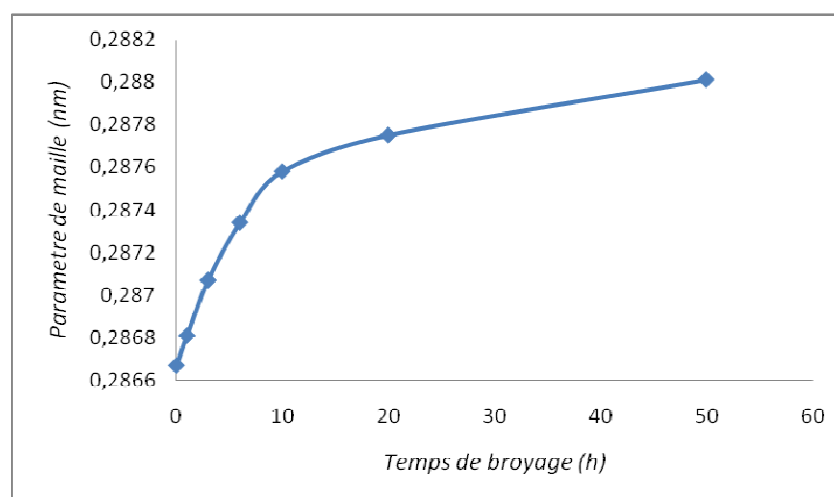


Fig. IV.7. Evolution du paramètre de maille du fer suivant la direction [110] en fonction du temps de broyage.

IV.1.3.2.2. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations

La méthode utilisée pour le calcul de la taille des cristallites est celle de la largeur intégrale décrite dans le chapitre précédent. La fonction de résolution de l'appareil utilisé est à déterminer avant tout calcul. Cette fonction permettra de calculer la contribution de l'appareil à l'élargissement des raies de diffraction en fonction de l'angle de diffraction.

a- Fonction de résolution de l'appareil

Pour éliminer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction, nous déterminons la fonction de résolution de l'appareil. Cette dernière correspond à l'évolution angulaire de la contribution de l'appareil à l'élargissement des raies. Dans

cette étude, un échantillon de silicium dénué de microdéformations et parfaitement cristallisé a été analysé. Le diffractogramme obtenu (figure IV.8) met en évidence les pics étroits du silicium selon la fiche JCPDS 00-027-1402.

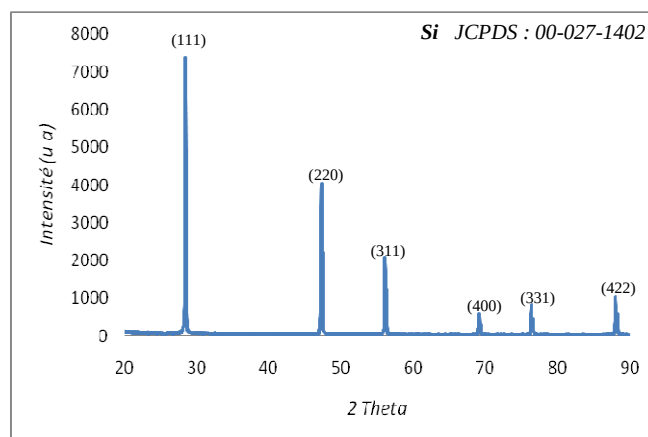


Fig. IV.8. Diffractogramme de l'échantillon étalon « Si ».

La fonction de résolution du diffractomètre utilisé est la représentation de l'évolution de la largeur intégrale de l'échantillon étalon en fonction de l'angle de diffraction. Cette fonction est proportionnelle à l'angle de diffraction, elle est en générale croissante et souvent approchée par un polynôme de deuxième degré. Une relation générale qui traduit le comportement de la plupart des diffractomètres a été établie par Caglioti en 1958 [92]. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{IV.2})$$

Ce polynôme est appelé polynôme de Caglioti.

U, V et W : Grandeurs intrinsèques de l'appareil.

H : Largeur intégrale de chaque pic de l'étalon.

θ : Angle de diffraction.

U, V et W sont déterminés par les coefficients de l'équation de la courbe de tendance ajoutée à celle qui représente le carré de la largeur intégrale en fonction de $\tan \theta$.

Dans notre étude nous avons relevé la largeur intégrale et l'angle de diffraction dans le cas de l'échantillon étalon. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau.IV.3 : θ et largeur intégrale pour chaque pic de diffraction du Si étalon.

(hkl)	θ (°)	$\tan \theta$	H	H^2
(111)	14,2205	0,25341964	0,182	0,033124
(220)	23,6545	0,43802249	0,188	0,035344
(311)	28,0670	0,53321033	0,189	0,035721
(400)	34,5715	0,68911990	0,192	0,036864
(331)	38,1955	0,78679524	0,196	0,038416
(422)	44,0220	0,96643110	0,199	0,039601

La figure IV.9 représente la courbe du carré de la largeur intégrale (H^2) en fonction de $\tan \theta$. Une courbe de tendance à été superposée et l'équation de cette courbe est affichée en bas du graphe.

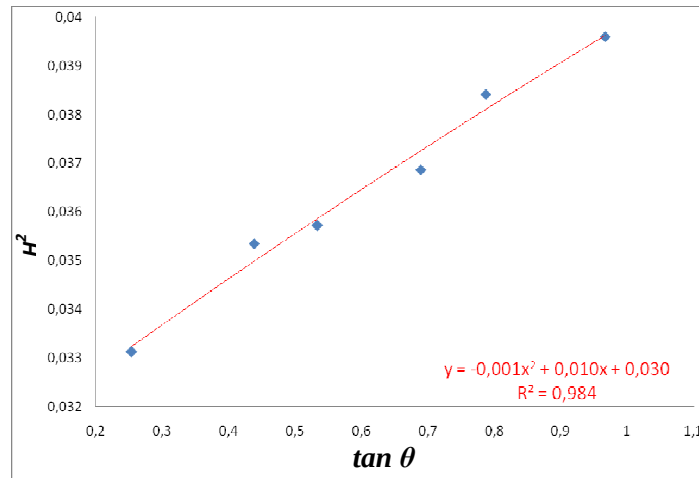


Fig. IV.9. Représentation du carré de la largeur intégrale en fonction de $\tan \theta$ et sa courbe de tendance.

Comparativement à l'équation (IV.2) de Caglioti et à partir de l'équation de la courbe de tendance, nous pouvons écrire : $U = -0,001$, $V = 0,01$ et $W = 0,030$ et l'équation de Caglioti devient dans ce cas :

$$H^2 = -0,001 \tan^2(\theta) + 0,01 \tan(\theta) + 0,030$$

En se basant sur cette équation nous pouvons déterminer la largeur intégrale instrumentale pour chaque angle de diffraction. L'évolution de cette largeur instrumentale en fonction de l'angle de diffraction présente la fonction de résolution du diffractomètre utilisé.

Dans le but de tracer cette fonction de résolution nous avons calculé les largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffraction. Le résultat est noté dans le tableau.IV.4.

Tableau. IV.4 : Largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffractions.

θ	$\tan(\theta)$	$\tan^2\theta$	$\beta_{\text{Instrumentale}}$
10	0,17632698	0,03109120	0,178135282
15	0,26794919	0,07179677	0,180576009
20	0,36397023	0,13247433	0,183049797
25	0,46630766	0,21744283	0,185595349
30	0,57735027	0,33333333	0,188255596
35	0,70020754	0,49029060	0,191080571
40	0,83909963	0,70408819	0,194131162
45	1	1	0,197484177

Le graphe de la largeur intégrale instrumentale ($\beta_{\text{Instrumentale}}$) en fonction de l'angle de diffraction (θ) est représenté sur la figure.IV.10. L'équation de la courbe de tendance

permettra de calculer la contribution instrumentale pour n'importe quel angle de diffraction. Cette fonction sera utilisée tout au long de notre étude.

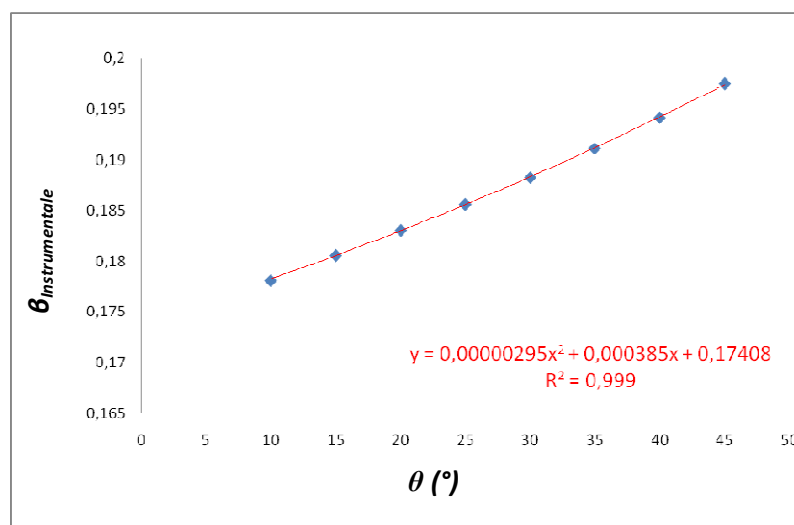


Fig. IV.10. Largeur intégrale instrumentale en fonction de l'angle de diffraction.

Avant de procéder à la détermination de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction du temps de broyage, nous avons préféré présenter un exemple de représentation de Williamson-Hall pour le mélange Fe20%Cr broyé 3h (figure.IV.11.)

Une courbe de tendance linéaire est ajoutée et sa fonction est affichée sur la figure. Cette fonction permettra de calculer la taille moyenne des cristallites ($\langle D \rangle$) qui n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine et le taux de microdéformation ($\epsilon\%$) qui représente la pente de la courbe de tendance.

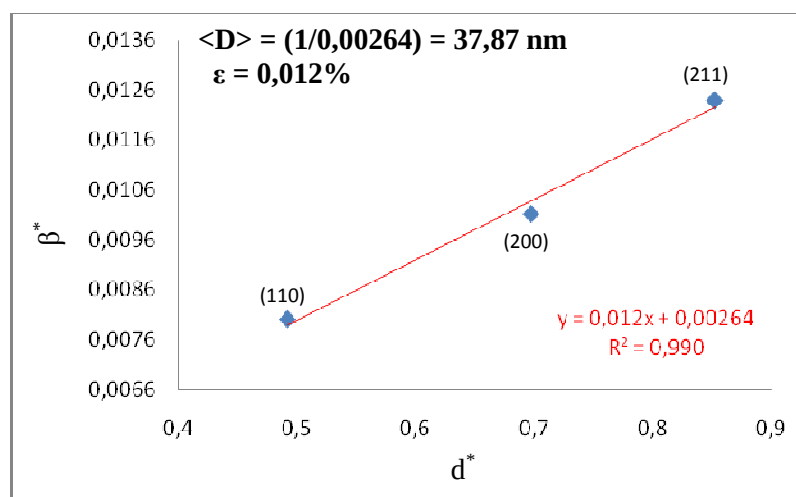


Fig. IV.11. Représentation de la droite de Williamson-Hall dans le cas du mélange broyé 3h.

Le même travail a été effectué pour la détermination des tailles moyennes des cristallites et les taux des microdéformations dans le cas des autres mélanges obtenus après différents temps de broyage. Pour déterminer le type de correction à utiliser, le facteur de forme pour chaque pic de diffraction a été calculé. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.IV.5.

Tableau.IV.5. Paramètres cristallographiques correspondants à chaque pic de diffraction en fonction du temps de broyage.

	(hkl)	θ (°)	FWHM (°)	β_{Obs} (°)	β_{Inst} (°)	Facteur de forme $\varphi = FWHM/\beta_{Obs}$	$\beta_{stru}(\text{rad})$	d^* [$2\sin(\theta)/\lambda$]	β^* [$\beta_{stru} \cos(\theta)/\lambda$]	$\langle D \rangle$ (nm)	ϵ (%)
Non Broyé	(110)	22,336	0,145	0,185	0,1841513	0,78	0,00030876	0,49356556	0,00018545	250	0,00116
	(200)	32,521	0,162	0,198	0,1897208	0,81	0,00098835	0,69820266	0,00054115		
	(211)	41,177	0,183	0,207	0,1949350	0,88	0,00121478	0,85504853	0,00059373		
Broyé 1h	(110)	22,306	0,409	0,456	0,1742704	0,89	0,00679284	0,49292603	0,00408087	41,66	0,015
	(200)	32,468	0,606	0,784	0,1743498	0,89	0,01333397	0,69717985	0,00865778		
	(211)	41,146	0,734	0,865	0,1744111	0,84	0,01447598	0,85451952	0,00939894		
Broyé 3h	(110)	22,271	0,708	0,796	0,1841177	0,88	0,01331029	0,49220246	0,00799826	37,87	0,012
	(200)	32,501	0,920	1,081	0,1897093	0,85	0,01849128	0,69782037	0,01199343		
	(211)	41,019	1,209	1,444	0,1948358	0,83	0,02527738	0,85234969	0,01238414		
Broyé 6h	(110)	22,209	0,718	0,844	0,1840855	0,85	0,01402270	0,49089119	0,00843011	34,48	0,010
	(200)	32,293	1,510	1,636	0,1895891	0,92	0,02815584	0,69382997	0,01545513		
	(211)	40,992	1,454	1,574	0,1948189	0,92	0,02703691	0,85188785	0,01325162		
Broyé 10h	(110)	22,222	0,814	0,937	0,1840924	0,86	0,01571450	0,49117448	0,00944627	33,33	0,012
	(200)	32,323	1,663	1,893	0,1896064	0,87	0,03269104	0,69440470	0,01793862		
	(211)	40,939	1,482	1,755	0,1947857	0,84	0,03023787	0,85098072	0,01483241		
Broyé 20h	(110)	22,195	1,071	1,271	0,1840785	0,84	0,02168901	0,49060788	0,01304017	11,76	0,016
	(200)	32,527	1,590	2,153	0,1897243	0,73	0,03735924	0,69831733	0,02045378		
	(211)	40,899	1,70	1,983	0,1947606	0,86	0,03442509	0,85029561	0,01689657		
Broyé 50h	(110)	22,215	1,245	1,616	0,1848310	0,77	0,02783555	0,49102759	0,0167333	10	0,015
	(200)	32,327	1,667	2,013	0,1903613	0,82	0,03481929	0,69449089	0,01910551		
	(211)	40,617	2,212	2,49	0,1953452	0,88	0,04319122	0,84546246	0,02128914		

(hkl) : Famille de plan diffractant.

θ : Angle de diffraction.

FWHM : Largeur à mi-hauteur.

β_{Obs} : Largeur intégrale observée. Elle est déterminée directement des diffractogrammes en utilisant highScore.

β_{Inst} : Largeur intégrale instrumentale. Elle est calculée pour chaque angle de diffraction en utilisant la fonction de résolution de l'appareil.

$\beta_{stru}(\text{rad})$: Largeur intégrale structurale, déterminée après élimination de la contribution instrumentale en utilisant les formules de correction en fonction du facteur de forme des raies de diffraction.

λ : Longueur d'onde des rayons X. Dans le cas d'une anticathode de cuivre $\lambda=1,54\text{\AA}$

$d^* = [2\sin(\theta)/\lambda]$: Distance inter réticulaire en coordonnées réduites.

$\beta^* = [\beta_{stru} \cos(\theta)/\lambda]$: Largeur intégrale en coordonnées réduites.

$\langle D \rangle$ (nm) : Taille moyenne des cristallites

$\epsilon\%$: Taux des microdéformations.

L'objectif principal dans ces calculs est de remonter aux tailles moyennes des cristallites et aux taux des microdéformations qui sont les causes essentielles des élargissements des raies de diffraction constatés précédemment. La figure IV.12 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformation en fonction du temps de broyage.

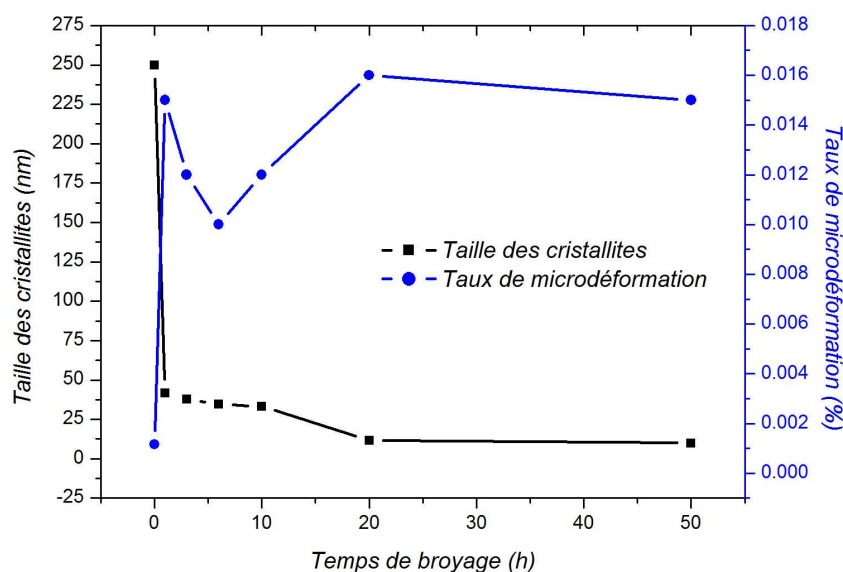


Fig. IV.12. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations en fonction du temps de broyage du mélange Fe20%Cr.

La figure IV.9 montre une diminution de la taille des domaines cohérents au cours du broyage. Le mélange Fe20%Cr non broyé présente une taille des cristallites de l'ordre de 250 nm et après 50 heures de broyage cette taille se réduit pour atteindre 10 nm. On remarque une diminution très rapide de la taille des cristallites aux premières heures de broyage. A partir de 6 heures, la taille des cristallites tend à se stabiliser, elle passe de 34,48nm à 6h de broyage à 10 nm après 50h de broyage. Après une heure de broyage, les microdéformations ont augmenté de manière très rapide, elles passent de 0,00116% pour le mélange non broyé à 0,015% pour le broyé 1h. Après une heure de broyage on remarque la diminution du taux de microdéformation et ce jusqu'à 6h de broyage, temps à partir duquel on observe une tendance à une stabilisation du taux de microdéformation.

IV.1.4. Microanalyse EDS X

Afin d'étudier la répartition des éléments Fe et Cr sur la surface des grains, nous avons eu recours à la microanalyse EDS X. Des microanalyses ponctuelles et des quantifications en pourcentage massique et atomique ont été réalisées sur les mélanges broyés 1h, 20h et 50h. Des cartographies X ont été, également, effectuées sur ces surfaces. Pour avoir des résultats interprétables, les surfaces à analyser doivent présenter un aspect plats d'où la nécessité de transformer ces mélanges en pastilles sous une presse uniaxiale.

IV.1.4.1. Microanalyses ponctuelles

Les microanalyses ponctuelles effectuées sur les surfaces des mélanges broyés 1h, 20h et 50h sont représentées sur la figure IV.13. La quantification en pourcentage massique et atomique des constituants des mélanges (Fe et Cr) sont portées sur le tableau IV.6.

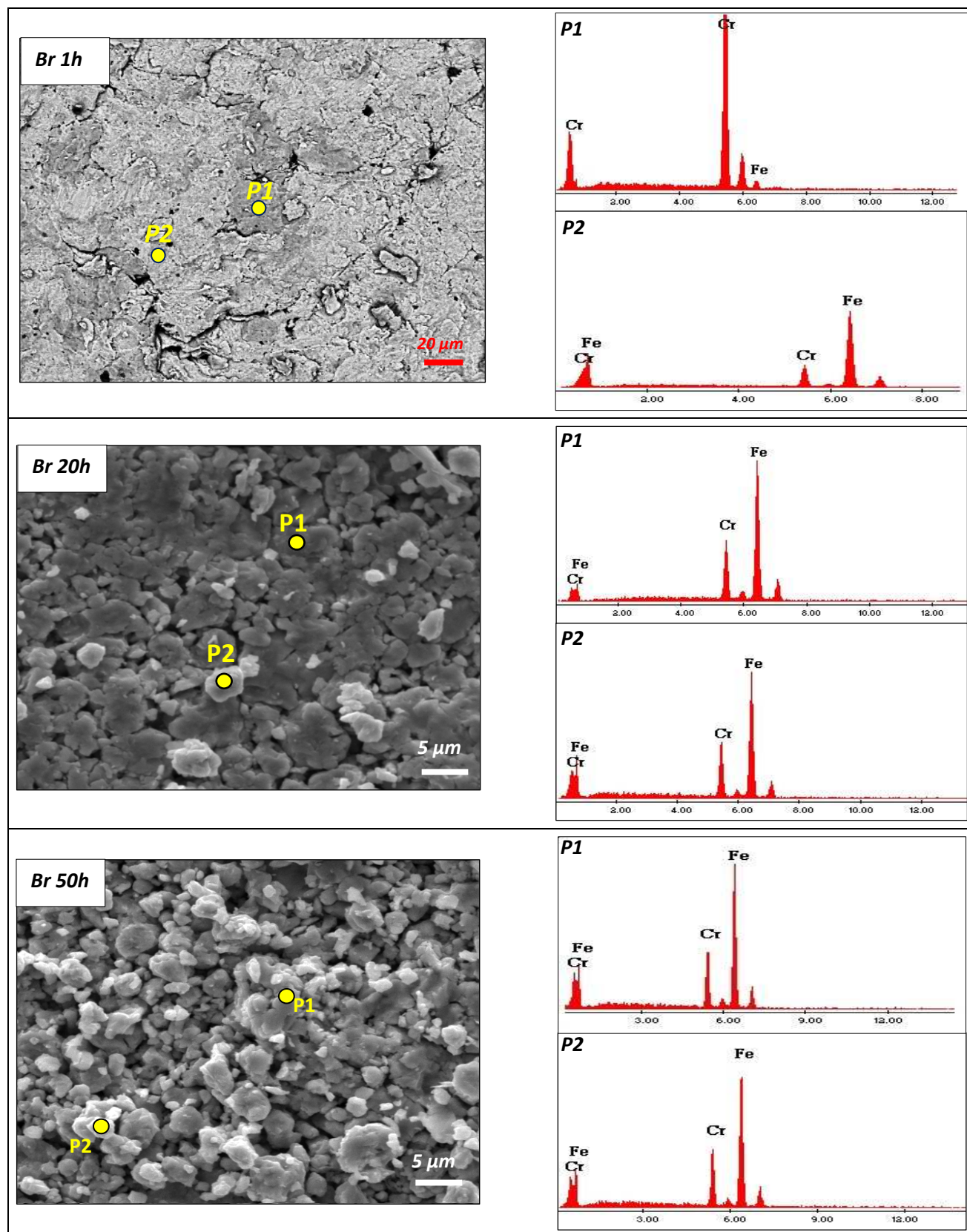


Fig. IV.13. Microanalyses ponctuelles sur la surface des grains du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 20h et 50h.

Tableau. IV.6. Résultats de la quantification des éléments Fe et Cr.

Temps de broyage	Point analysé	Elément	Wt%	At%
1h	P1	Fe	12,50	13,30
		Cr	87,50	86,70
	P2	Fe	82,92	83,91
		Cr	17,08	16,09
20h	P1	Fe	80,44	79,29
		Cr	19,56	20,71
	P2	Fe	80,34	79,18
		Cr	19,66	20,82
50h	P1	Fe	80,02	78,85
		Cr	19,98	21,15
	P2	Fe	79,94	78,77
		Cr	20,06	21,23

Dans les trois cas étudiés, nous constatons que la microanalyse ponctuelle a révélé uniquement des pics caractéristiques des transitions K et L du fer et du chrome. Ceci témoigne de la non contamination des mélanges lors du broyage.

Précédemment nous avons vu que le mélange broyé 1 heure est constitué de particules de formes plates. Une image en électrons rétrodiffusés d'une particule de ce mélange a été réalisée (figure IV.13. Br1h). Elle révèle l'apparition d'un contraste de phase (contraste chimique). En effet, des régions claires, correspondantes aux phases lourdes, et des régions sombres, attribuées aux phases moins lourdes sont révélées sur l'image. Les phases lourdes (claires) sont certainement riches en fer et pauvre en chrome et les phases légères (sombres) sont riches en chrome et pauvre en fer. La microanalyse ponctuelle des régions sombres (point P1) révèle la présence du chrome avec des quantités supérieures (87,5% massique) par rapport au fer, qui est présent avec un pourcentage en masse de 12,5% (c'est une phase riche en chrome). En revanche, dans la région brillante (point P2) le fer prédomine et est présent avec une quantité de 82,92% contrairement au chrome qui présente un pourcentage en masse de 17,08.

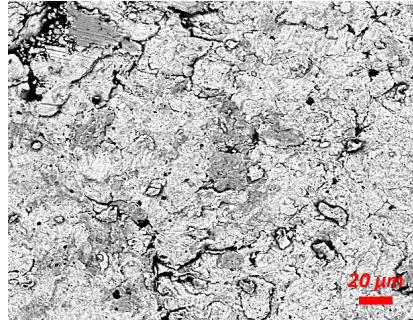
Pour les mélange broyés 20 et 50 heures, l'analyse des deux points (P1 et P2) a mis en évidence les pics caractéristiques des transitions K et L du fer et du chrome.

La quantification a révélé des quantités massiques et atomiques du fer et du chrome quasi identiques au niveau des deux points analysés. On remarque que les quantités massiques des deux éléments (Fe et Cr) trouvées lors de la quantification avoisinent celles utilisées expérimentalement et qui sont de 80% pour le fer et 20% pour le chrome.

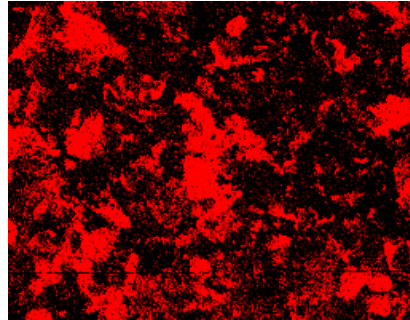
IV.1.4.2. Cartographie X

Pour mettre en évidence la répartition des deux éléments (fer et chrome) sur les surfaces des grains du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 20h et 50h, des cartographies X ont été réalisées et représentées sur la figure IV.14.

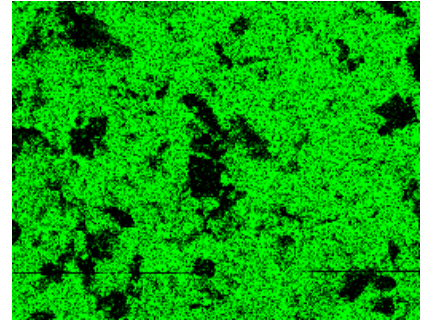
Broyé 1h



Région analysée

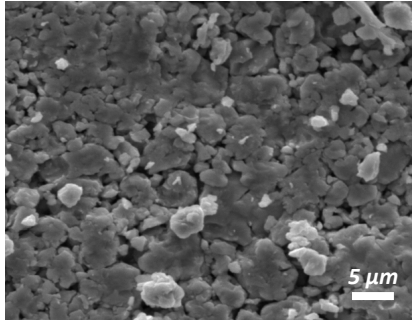


Cr K

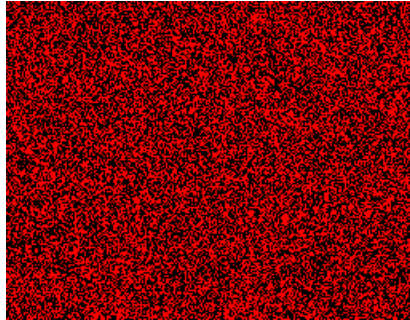


Fe K

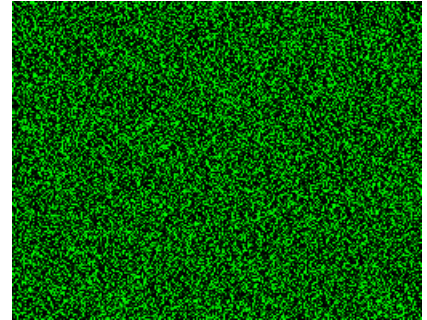
Broyé 20h



Région analysée

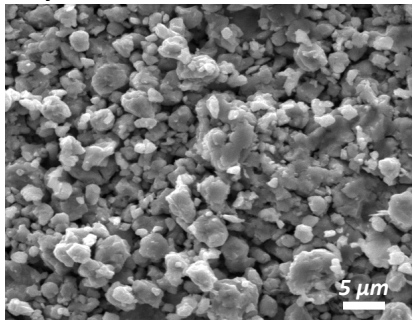


Cr K

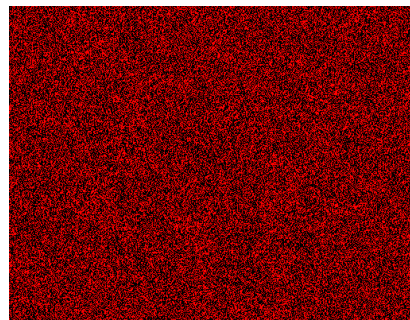


Fe K

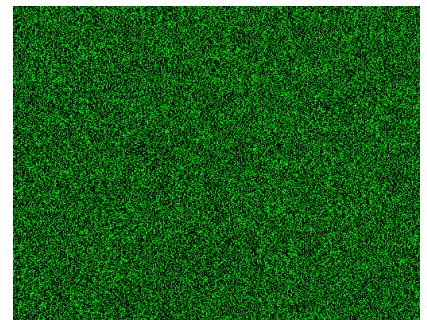
Broyé 50h



Région analysée



Cr K



Fe K

Fig. IV.14. Cartographie X réalisée sur des surfaces des grains du mélange Fe20%Cr broyé 1h, 20h et 50h.

La figure IV.14 révèle la répartition des éléments fer et chrome sur la surface des grains du mélange broyé 1h, 20h et 50h. Pour le broyé 1h, on constate que les deux éléments sont

repartis d'une manière inhomogène. Cette répartition est la conséquence de l'interdiffusion incomplète des deux éléments (Fe et Cr). Ceci permet de dire qu'une heure de broyage n'est pas suffisante pour que le chrome diffuse complètement dans le réseau cubique du fer. Cette répartition inhomogène explique les résultats trouvés lors des analyses ponctuelles. En effet, des phases riches en fer et d'autres riches en chrome sont bien mise en évidence par cartographie X.

Dans le cas des mélanges broyés 20 et 50h, les cartographies mettent en évidence une répartition homogène du fer et du chrome. Ceci permet de conclure que la diffusion du chrome dans le réseau du fer est complète et la solution solide Fe(Cr) est totalement formée. La répartition homogène du fer et du chrome dans ces deux cas (br 20h et br 50h) explique parfaitement les résultats des microanalyses ponctuelles où la quantification sur deux points différents (P1 et P2) a mis en évidence des quantités inchangées de fer et de chrome.

IV.1.5. Traitement de recuit des mélanges Fe 20%Cr

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'évolution de la taille des cristallites et les taux des microdéformations à températures et comparer les résultats avec ceux obtenus dans le cas des mêmes mélanges non traités thermiquement. Les mélanges Fe20%Cr broyés une et cinquante heures sont recuits pendant une heure aux températures de 300, 500 et 700 °C. Pour ce faire, les poudres ont été pastillées et introduites dans le four de traitement thermique. La vitesse de chauffe et celle du refroidissement étant de 7°C/min. Pour éviter l'oxydation des échantillons, le traitement de recuit est effectué sous une atmosphère dynamique d'argon. Les produits traités ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

IV.1.5.1. Etude du mélange Fe20%Cr broyé 1h et recuit à 300, 500 et 700°C.

IV.1.5.1.1. Etude microstructurale.

Les mélanges Fe20%Cr traités thermiquement ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Des micrographies en électrons secondaires ont été enregistrées (figure IV. 15). Sur ces micrographies, nous constatons que l'aspect morphologique des mélanges traités a peu évolué lors du traitement de recuit. En fonction de la température de recuit, le mélange Fe20%Cr présente, comme dans le cas du même mélange non traité, des particules aplaties. Avec un grossissement de 5000 fois nous remarquons un changement microstructural. En effet, des petites particules apparaissent sur la surface des grains. Ces dernières augmentent en nombre et en volume en fonction de la température de recuit. Ces particules peuvent être des oxydes ou des intermétalliques formés au cours du traitement de recuit. Des microanalyses EDS et des analyses par diffraction des rayons X permettront de mettre en évidence la nature de ces particules. Ces analyses ont été réalisées et présentées dans les paragraphes IV.1.5.1.2 et IV.1.5.1.3.

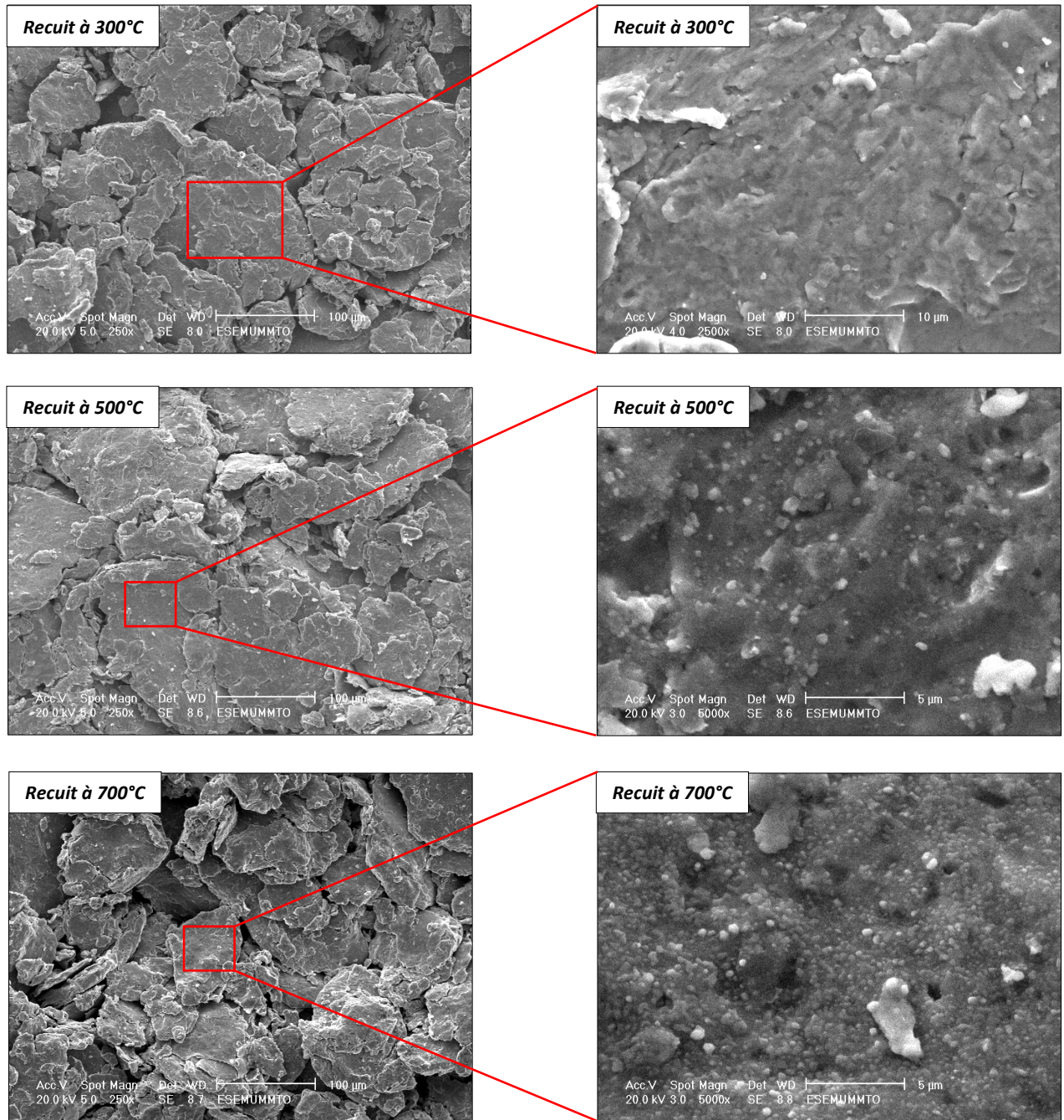


Fig. IV.15. Micrographies MEB du mélange Fe₂₀%Cr broyé 1 heure et recuits à 300, 500 et 700°C

IV.1.5.1.2. Microanalyse EDS X

Pour mettre en évidence les éléments présents et la nature des petites particules qui apparaissent sur la surface des grains du mélange Fe₂₀%Cr recuits, des microanalyses ponctuelles ont été effectuées sur l'échantillon recuit à 700°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.16.

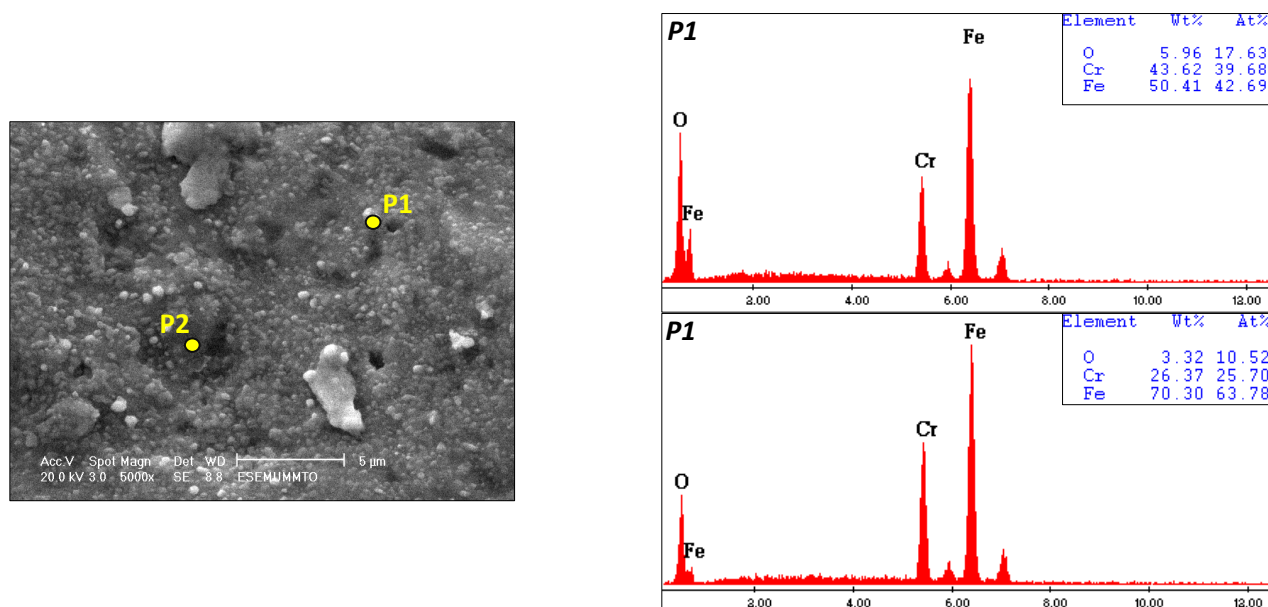


Fig. IV.16. Microanalyses ponctuelles sur la surface d'un grain du mélange Fe20%Cr recuit à 700°C.

La microanalyse ponctuelle réalisée sur la surface d'un grain du mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuit à 700°C révèle les pics caractéristiques du fer, chrome et oxygène. La quantification a mis en évidence les quantités massiques et atomiques des trois éléments. On remarque que l'oxygène est présent avec des quantités de 5,96 % dans le point P1 et de 3,32% au point P2. L'oxygène provient probablement du broyage sous atmosphère qui n'est pas totalement neutre.

Afin de voir la répartition des éléments fer, chrome et oxygène sur la surface du grain, une cartographie X est réalisée, elle est représentée sur la figure IV.17.

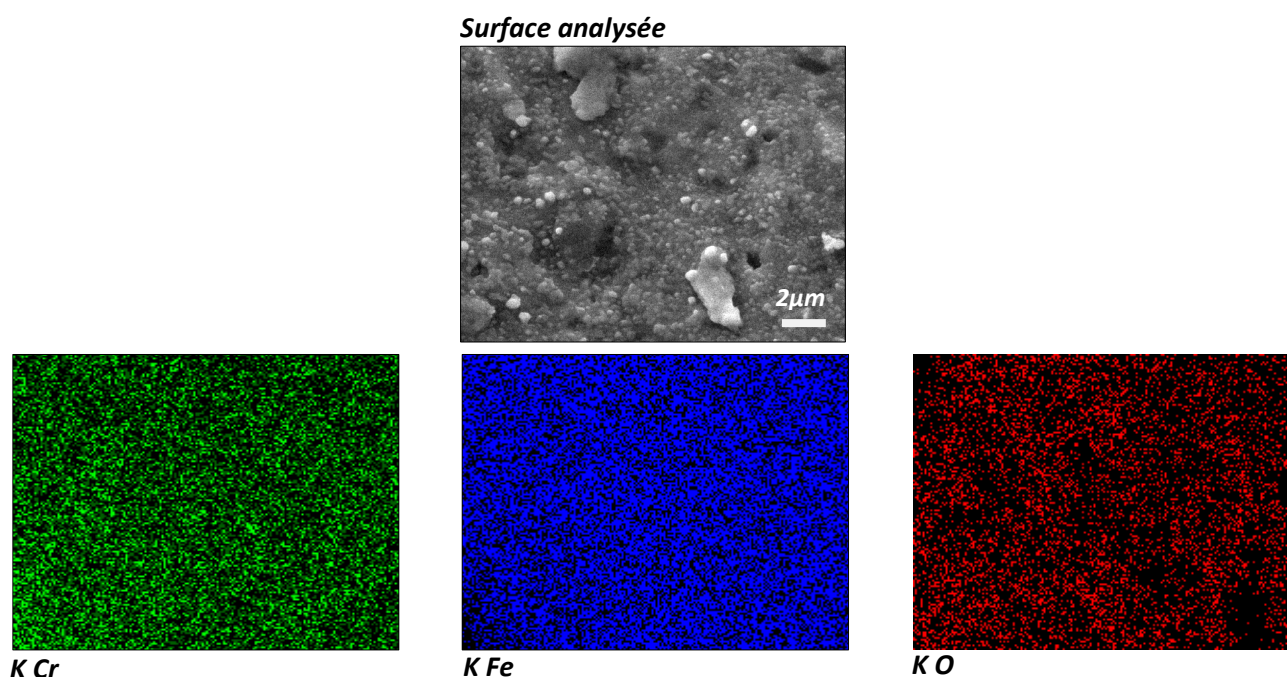
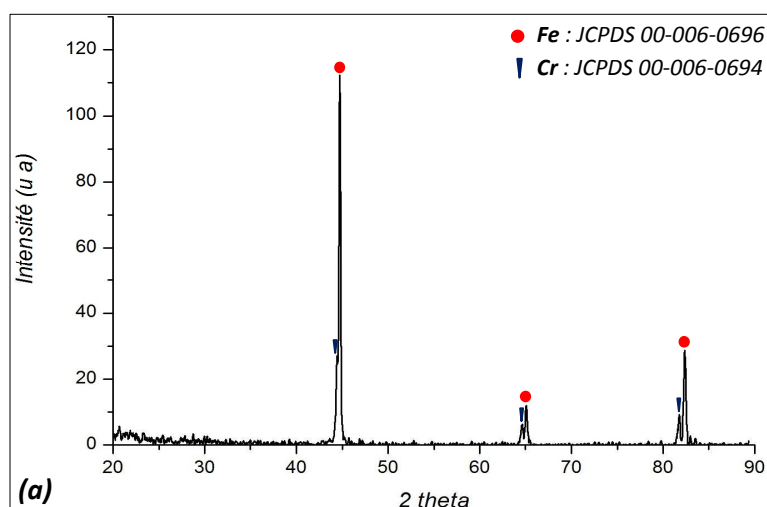


Fig. IV.17. Cartographie X réalisées sur la surface d'un grain du mélange Fe20%Cr broyé 1heure et recuit à 700°C.

Sur la figure IV.17 nous remarquons que la répartition des trois éléments (fer, chrome et oxygène) sur la surface d'un grain du mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuit à 700°C est homogène. L'oxygène est, finalement, présent sur toute la surface analysée. Ceci provoquera certainement la formation des oxydes de fer et de chrome.

IV.1.5.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Pour mettre en évidence l'influence de la température de recuit sur la structure du mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuit à 300, 500 et 700°C, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.18. Les résultats obtenus sur le mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuit à 300 et 500°C (figure IV.18.a et IV.18.b respectivement) mettent en évidence les pics étroits et distincts du fer (JCPDS : 00-006-0696) et du chrome (JCPDS : 00-006-0694). Dans ces deux cas, le réseau cristallin du fer a tendance à précipiter du chrome. Pour le même mélange recuit à 700°C, nous constatons que le pic du fer est décalé vers les petits angles, ceci nous permet de conclure que les atomes de chrome se dissolvent de nouveau par diffusion dans le réseau cristallin du fer pour former une solution solide de substitution. A 700°C nous remarquons également l'apparition des pics de diffraction correspondant à différents oxydes de fer et de chrome. En effet les oxydes suivants sont identifiés : Cr_2O_3 (JCPDS : 00-038-1479 et 00-015-0718), Fe_2O_3 (JCPDS : 00-033-0664) et un oxyde mixte $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ identifié selon la fiche JCPDS : 00-004-0752). La présence de l'oxygène est attribuée, comme expliqué précédemment, à l'atmosphère qui n'était pas totalement neutre à l'intérieur du conteneur du broyage. Lors de l'analyse DRX du mélange Fe20%Cr broyé une heure, aucun oxyde n'a été identifié. Ceci est probablement dû à leur quantités qui est inférieure à la limite de détection du diffractomètre et au fait que leurs structures cristallographiques deviennent amorphes sous l'effet de l'énergie du broyage et qu'ils se cristallisent à température.



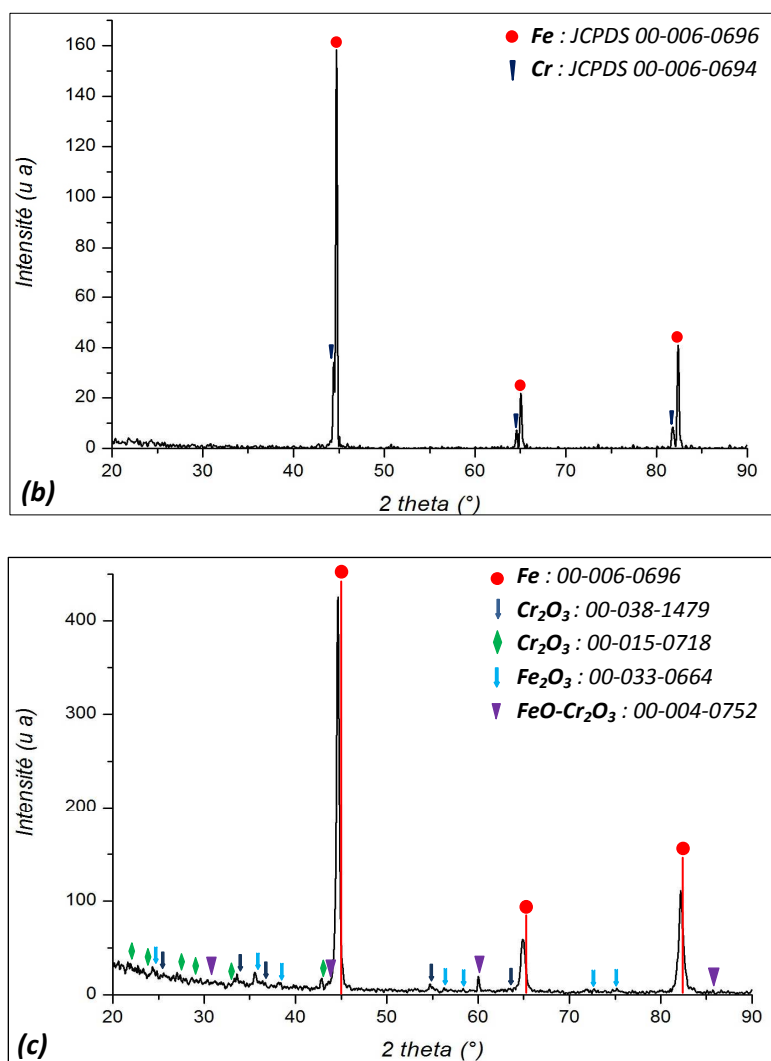


Fig. IV.18. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 1h

- (a) Recuit à 300°C
- (b) Recuit à 500°C
- (c) Recuit à 700°C

Pour mieux voir l'évolution structurale du mélange Fe20%Cr broyé une heure en fonction de la température de recuit, une superposition des diffractogrammes obtenus est représentée sur la figure. IV.19. En plus des informations obtenues des diffractogrammes représentés individuellement (figure IV.18), leur superposition nous permet de constater que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la température de recuit.

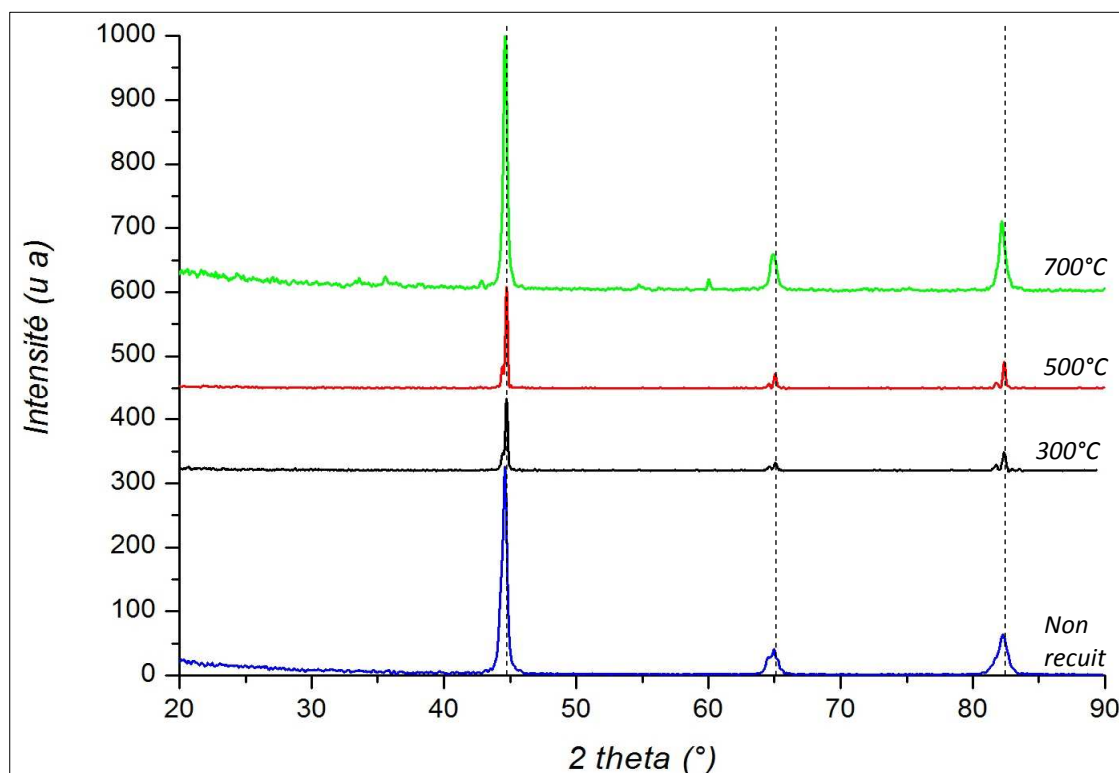


Fig. IV.19. Superposition des diffractogrammes obtenus pour le mélange Fe20%Cr broyé 1h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C.

En fonction de la température de recuit et jusqu'à 500°C, nous remarquons sur la figure.IV.20, qui représente l'évolution du pic le plus intense, que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction correspondantes au fer diminue et elle augmente en atteignant la température de 700°C. La diminution de la largeur des raies de diffraction est attribuée aux effets conjugués de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.

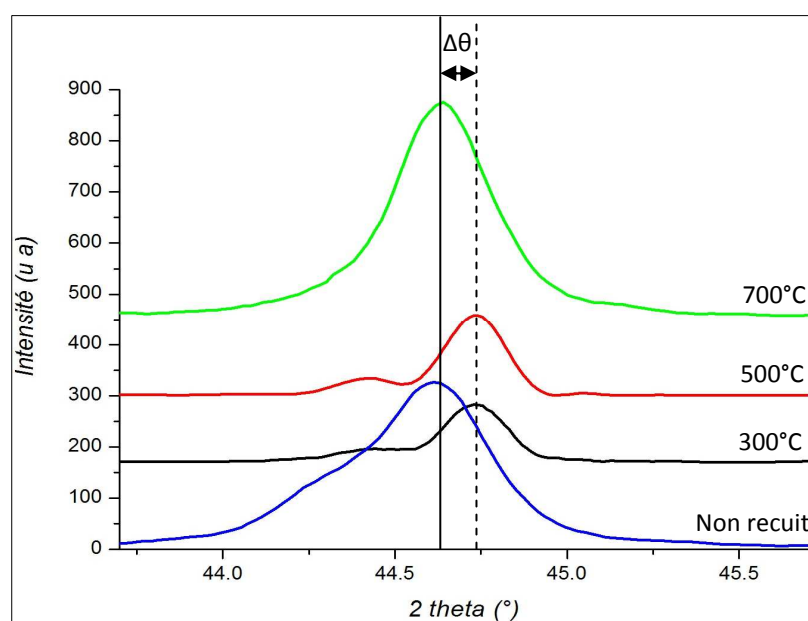


Fig. IV.20. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 1h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C.

IV.1.5.1.4. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations

Afin d'étudier l'évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuits, un calcul des tailles des cristallites et des taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuit à 300, 500 et 700°C est effectué. Comme dans le cas du même mélange non traité, la méthode utilisée est celle de la largeur intégrale. Les courbes de Williamson-Hall, qui permettent de remonter à ces deux paramètres, ont été tracées. Sur la figure IV.21 est représenté un exemple de courbe de Williamson –Hall pour le mélange recuit à 500°C.

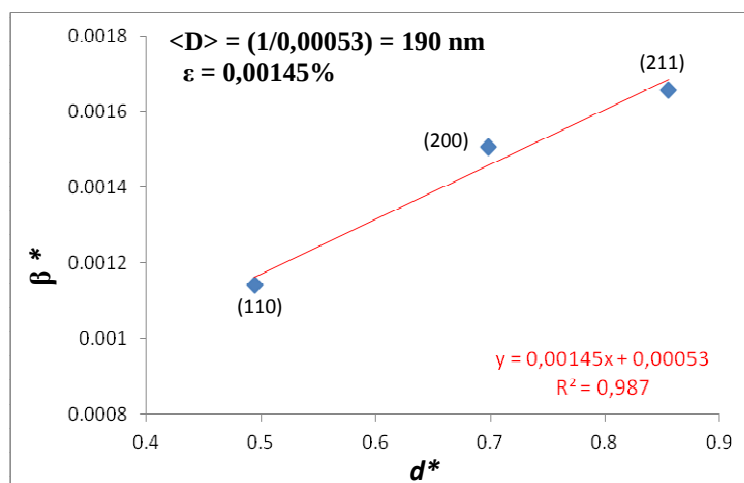


Fig. IV.21. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr broyé 1h et recuit à 300°C.

Le même calcul a été effectué pour le même mélange recuit à 500 et 700°C, ce qui nous a permis de représenter sur la figure IV.22 la courbe de la variation de la taille moyenne des cristallites et les taux des microdéformations en fonction de la température de recuit. Il est à noter que la température du mélange non traité est prise à 25°C.

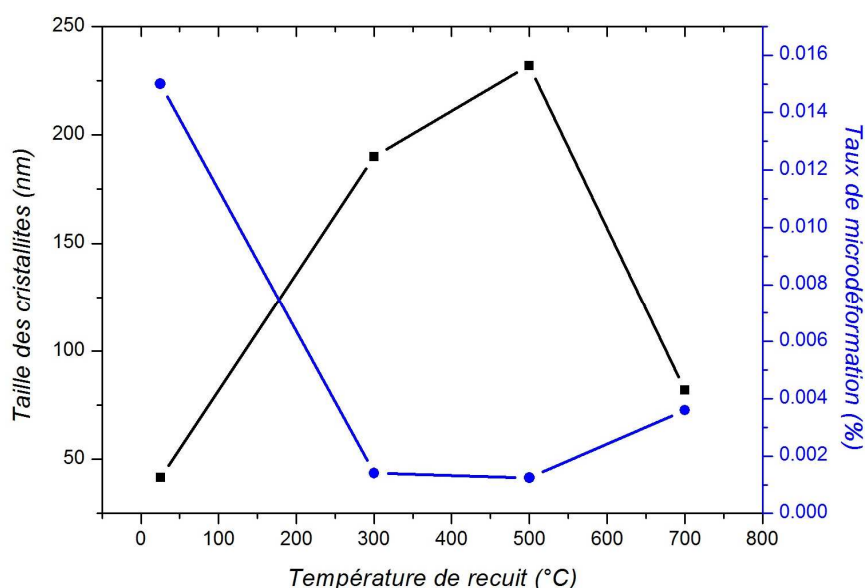


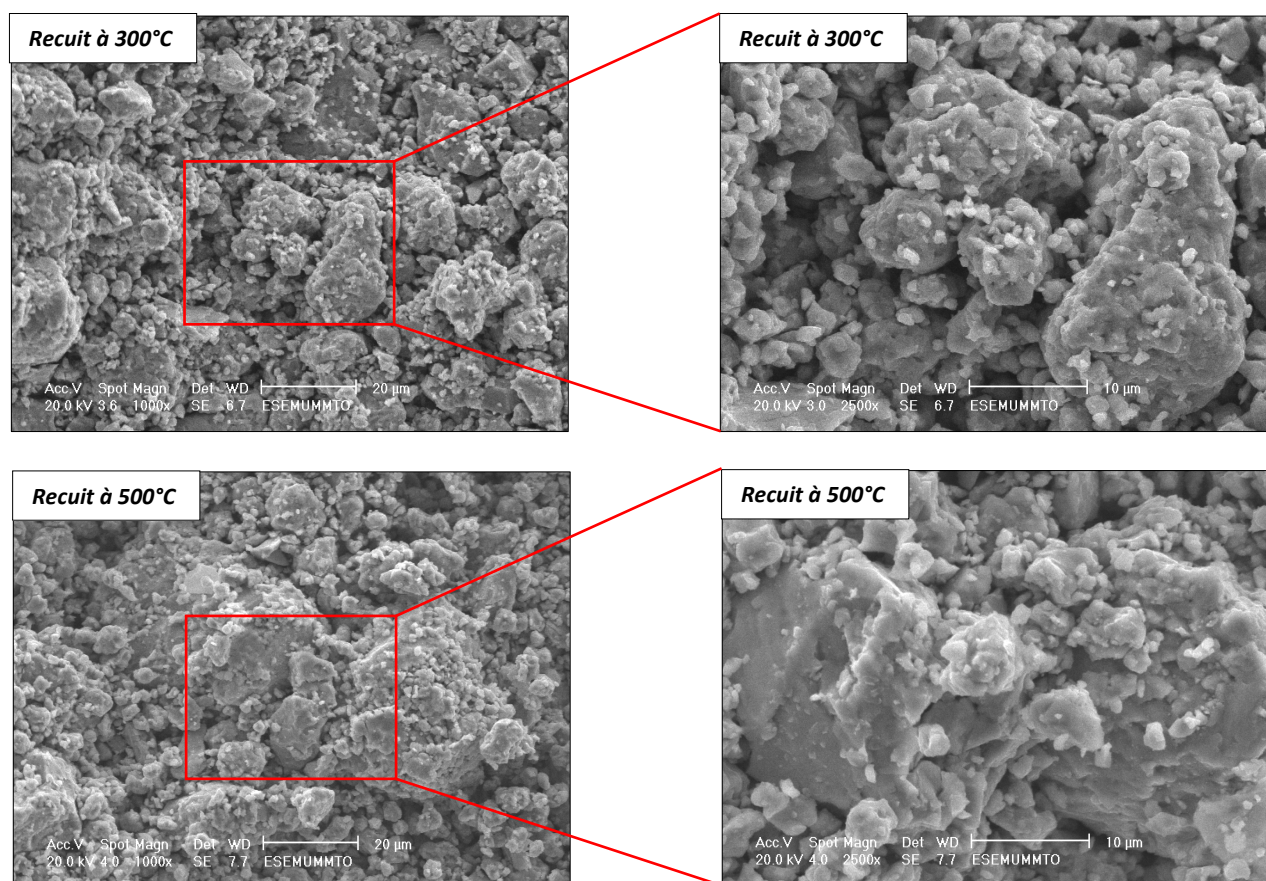
Fig. IV.22. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 1h en fonction de la température de recuit.

Sur la figure IV.22 nous constatons que, de 25 à 500°C, la taille moyenne des cristallites augmente rapidement. En effet, elle passe de 41,6 nm pour le mélange non recuit à 232 nm pour le mélange recuit à 500°C. Contrairement aux taux des microdéformations qui diminuent progressivement en passant de 0,015 pour le mélange non traité à 0,00124% pour le recuit à 500°C. À partir de cette température, la taille moyenne des cristallites observe une chute pour atteindre la valeur de 82 nm à la température de 700°C. La valeur du taux des microdéformations augmente et elle avoisine 0,0036% à cette température.

IV.1.5.2. Etude du mélange Fe20%Cr broyé 50h et recuit à 300, 500 et 700°C.

IV.1.5.2.1. Etude microstructurale

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr broyé une heure, le même mélange broyé 50 heures et recuit à 300, 500 et 700°C a été analysé par microscopie électronique à balayage. Des images topographiques qui nous renseignent sur l'évolution de la morphologie des surfaces des compactés en fonction de la température de recuit ont été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.23. En fonction de la température de recuit, nous constatons que la morphologie des particules qui constituent le mélange Fe20%Cr broyé 50 heures évolue. En effet, les particules ont tendance à se coller les unes aux autres pour former des grosses particules qui prennent du volume avec l'augmentation de température de recuit. Ceci est la conséquence de l'accentuation de l'interdiffusion des éléments fer et chrome avec l'augmentation de la température de recuit.



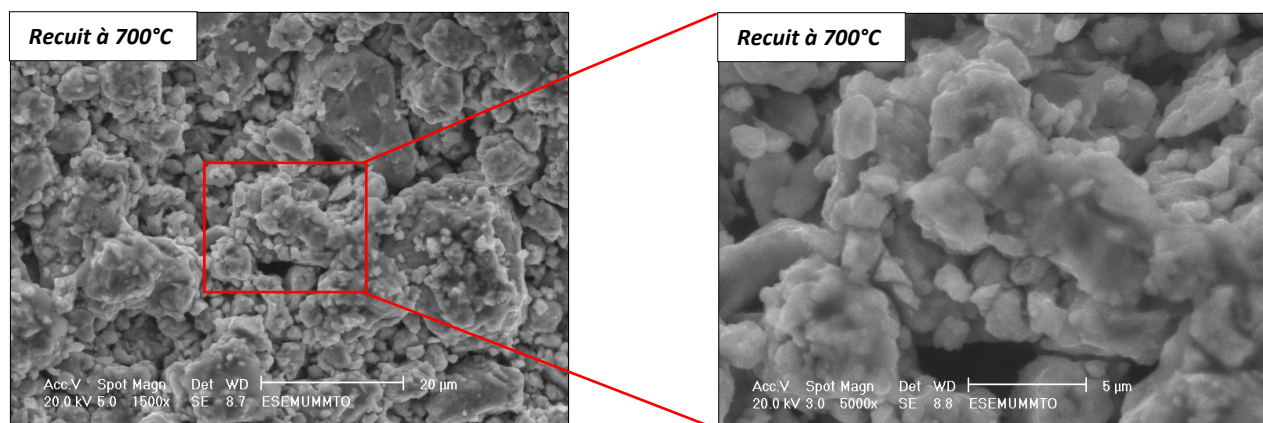
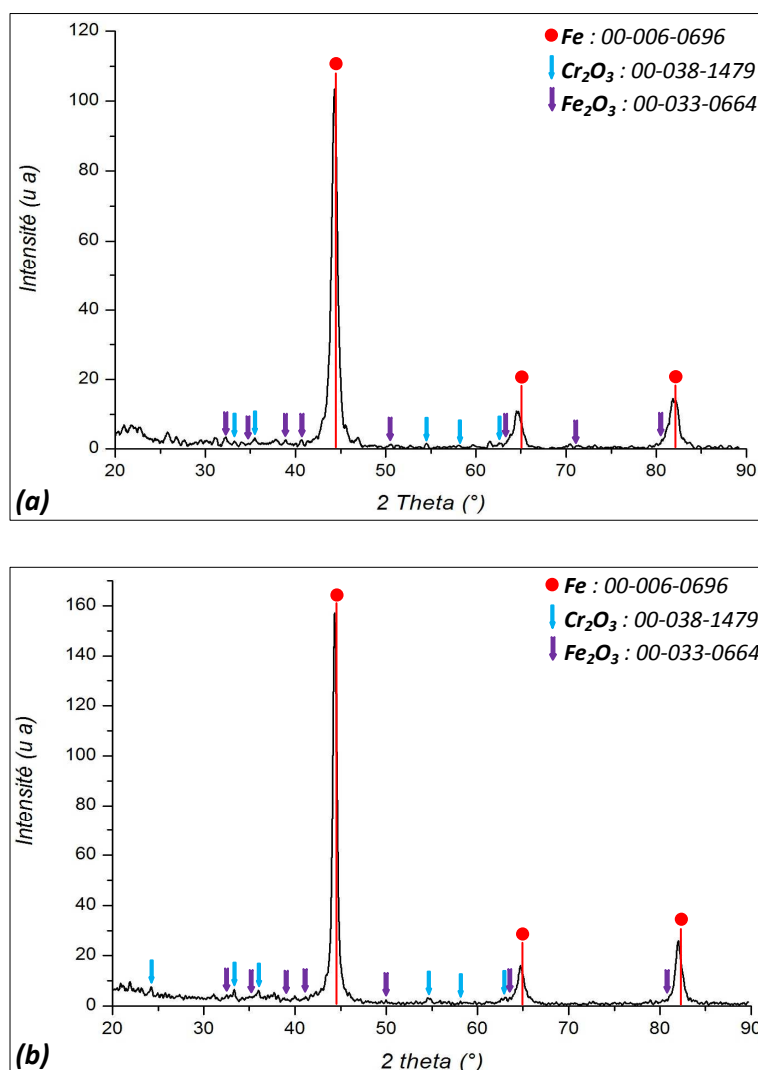


Fig. IV.23. Micrographies MEB des mélanges broyés 50 heures et recuits à 300, 500 et 700°C

IV.1.5.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

L'évolution structurale en fonction de la température de recuit du mélange Fe20%Cr broyé 50h est mise en évidence par diffraction des rayons X. L'analyse est effectuée et les diffractogrammes obtenus sont représentés individuellement sur figure IV.24.



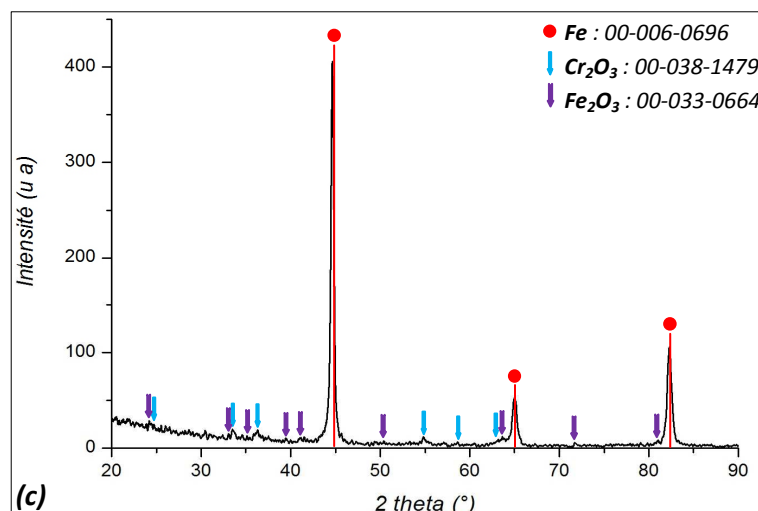


Fig. IV. 24. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 50h

- (a) Recuit à 300°C
- (b) Recuit à 500°C
- (c) Recuit à 700°C

L'identification des pics de diffraction obtenus pour chaque température a révélé la formation de deux oxydes avec des intensités minimales des raies de diffraction (un oxyde de fer (Fe_2O_3 JCPDS : 00-033-1479) et un autre de chrome (Cr_2O_3 JCPDS 00-038-0664)). Les pics de fer (JCPDS : 00-006-696) ont été, également, identifiés avec un décalage vers les petits angles pour toutes les températures utilisées. Ce décalage est attribué à la diffusion du chrome dans le réseau cristallin du fer pour former une solution solide de substitution.

La superposition des diffractogrammes (figure IV.25) permet de constater que contrairement à l'intensité des pics de diffraction qui augmente en fonction de la température de recuit, l'élargissement des pics diminue progressivement. La diminution de cet élargissement est la conséquence de l'augmentation de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuit. Ceci pourra être confirmé en calculant la taille moyenne de ces domaines, c'est l'objectif du paragraphe IV.1.5.2.3.

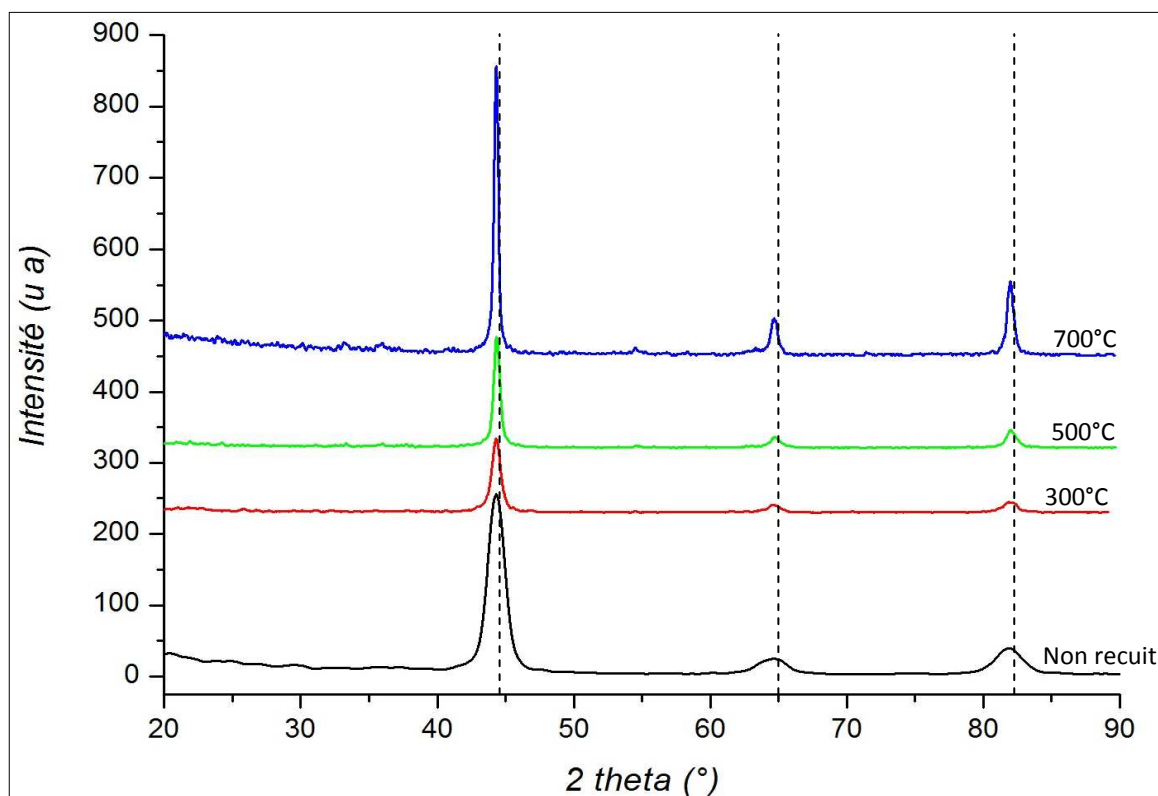


Fig. IV.25. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr broyé 50h, non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C

Un agrandissement de l'évolution du pic le plus intense (110) du fer (figure IV.26) permet de constater que le décalage vers les petits angles est resté inchangé avec l'augmentation de la température de recuit. Seul la largeur et l'intensité des pics évoluent.

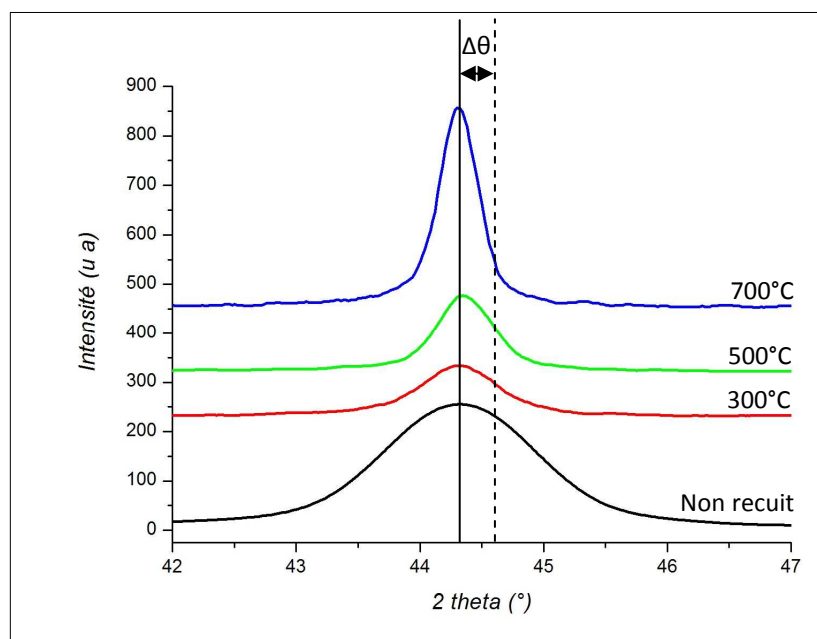


Fig. IV.26. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 50h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C

IV.1.5.2.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations

Le calcul de la taille des cristallites est effectué selon la méthode de la largeur intégrale. Les courbes de Williamson-Hall ont été tracées pour toutes les températures de recuit. La figure IV.27 représente une de ces courbes du mélange Fe20%Cr broyé 50 heures et recuit à 300°C.

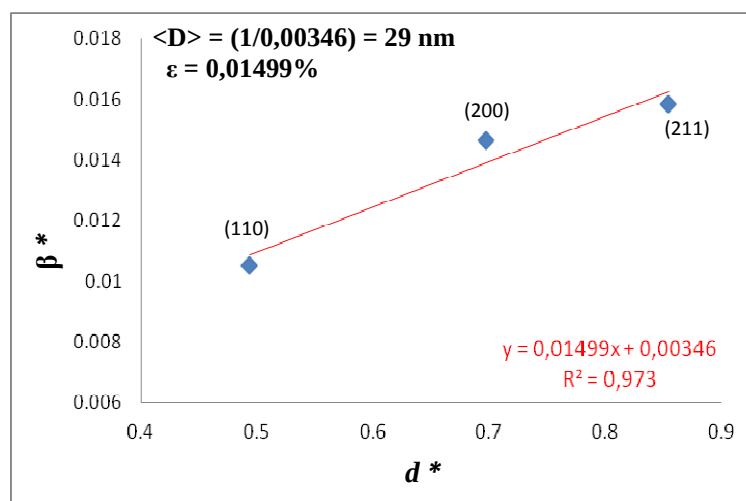


Fig. IV.27. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr broyé 50h et recuit à 300°C.

À partir de ces courbes nous avons pu calculer les tailles des cristallites et les taux des microdéformations pour le mélange Fe20%Cr broyé 50 heures et recuit à 300, 500 et 700°C. Le résultat obtenu est représenté sur la figure IV.28.

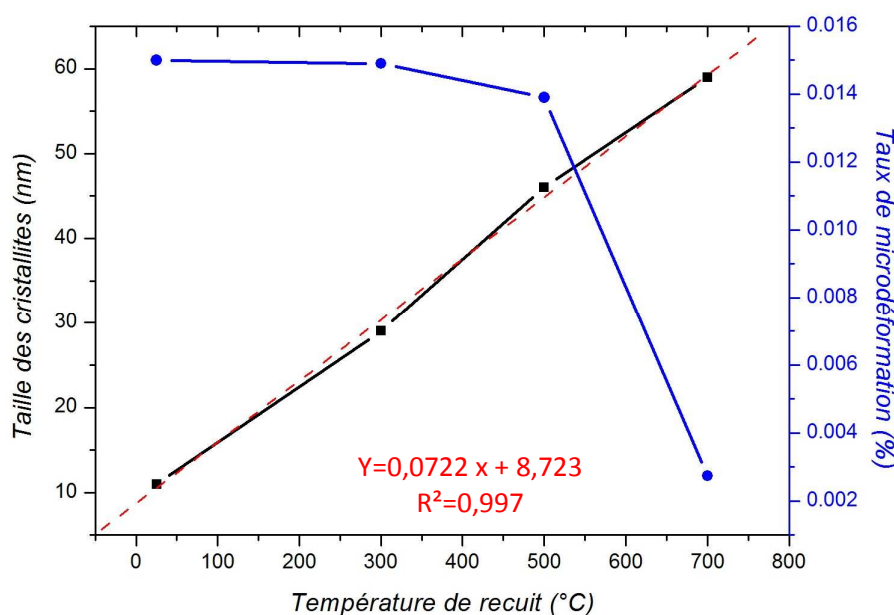


Fig. IV.28. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 50h en fonction de la température de recuit.

La taille des cristallites du mélange Fe20%Cr broyé 50 heures et recuit à 300, 500 et 700°C augmente avec l'augmentation de la température de recuit. L'ajout d'une courbe de tendance à la courbe obtenu expérimentalement montre que cette évolution obéit à une loi linéaire. En effet, la courbe de tendance est une droite de pente positive et d'équation $y=0,0722 x + 8,723$. En ce qui concerne le taux des microdéformations, il diminue lentement jusqu'à la température de 500°C où une diminution brutale est observée en passant de 0,0139 à 0,000274% à la température de 700°C.

IV.2. Mélange Fe 20%Cr 4%C

Dans cette partie nous allons étudier, d'une part, l'influence de l'ajout du graphite au mélange de départ (Fe20%Cr) sur le plan nanostructural et d'autre part, son effet sur l'évolution de la nanostructure à température. Pour cela 4% en masse du graphite ont été ajoutés au mélange Fe20%Cr.

Le nouveau mélange (Fe20%Cr4%C) a été broyé pendant différents temps (1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h). Les mélanges obtenus ont été analysés sur le plan structural et microstructural. Des mesures granulométriques ont été également effectuées.

Avant de présenter les résultats expérimentaux des différents mélanges, nous exposons d'abord ceux obtenus lors de l'analyse du graphite initial.

IV.2.1. Pourquoi le Graphite ?

Ajouté au fer ou au chrome, cet élément forme des carbures de fer ou de chrome connus pour leurs bonnes stabilités à température, leur réfractarité ainsi que leurs propriétés mécaniques appréciables. Leur ségrégation aux joints affinerait probablement le grain ce qui permettrait l'obtention d'un matériau à structure plus performante et relativement stable à température.

IV.2.2. Etude microstructurale du graphite utilisé

Le graphite, utilisé sous forme pulvérulent, est analysé par microscopie électronique à balayage dont les micrographies en électrons secondaires sont représentées sur la figure.IV. 29. Ces micrographies révèlent des particules de diverses tailles et de forme feuilletée (figure IV. 29. a).

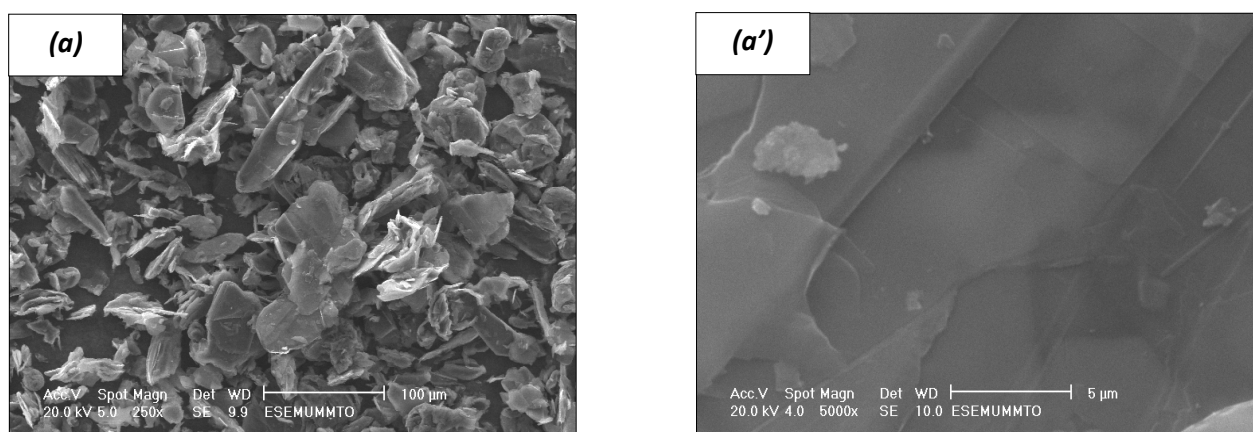


Fig. IV. 29. Micrographies MEB du graphite utilisé.

(a) Grossissement 250 ×

(a') Grossissement 5000 ×

Le grandissement à 5000 fois (figure IV. 29. a') montre un parfait état de surface contrairement aux poudres de fer et de chrome qui sont microporeuses.

IV.2.3. Analyse par DRX du graphite utilisé

La poudre du graphite utilisé a été analysée par diffraction des rayons X dans l'intervalle 20 à 90 degrés avec une vitesse d'avance du détecteur de 0,013°/s. Le diffractogramme obtenu (figure IV. 30) met en évidence uniquement les pics caractéristiques du graphite selon la fiche JCPDS 00-023-0064. Ceci témoigne de la bonne pureté du graphite utilisé.

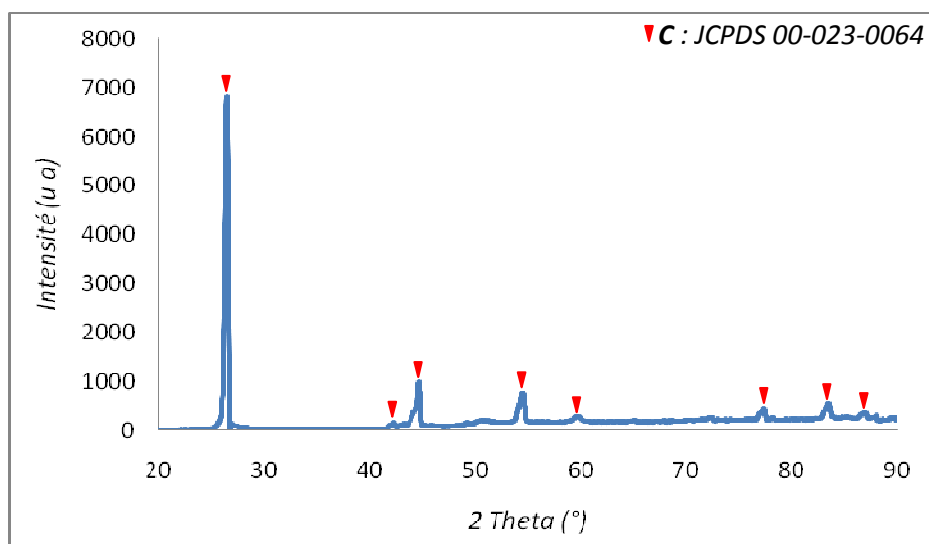


Fig. IV. 30. Diffractogramme du graphite initial.

IV.2.4. Analyse granulométrique du graphite

Pour estimer la taille des particules de la poudre de graphite initial, une analyse par granulométrie laser a été effectuée. La courbe granulométrique, superposée à celle du volume cumulé, est représentée sur la figure IV. 31.

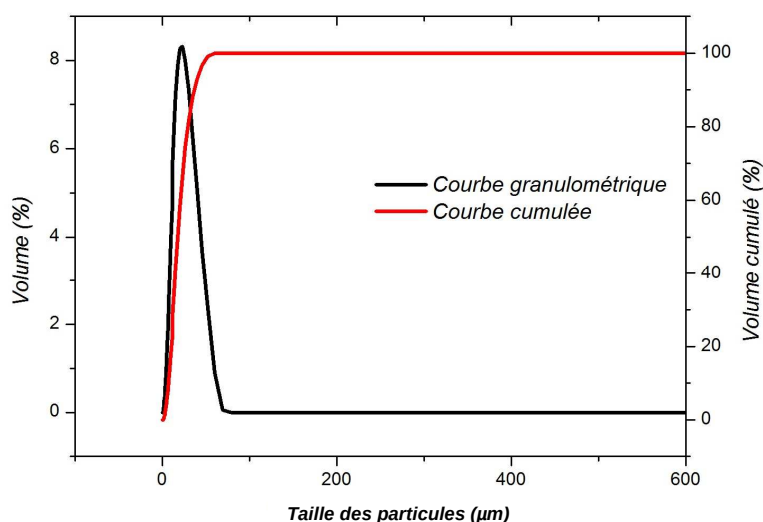


Fig. IV. 31. Courbe granulométrique superposée à celle du volume cumulé du graphite initial.

La courbe granulométrique du graphite initial est monomodale d'ordre $40\mu\text{m}$. La courbe représentant le volume cumulé en fonction de la taille des particules montre que 50% du volume de cette poudre est constitué de grains de tailles inférieures à $30\mu\text{m}$. Comparativement à la taille des particules de fer et celles du chrome (voir chapitre précédent), qui sont quasi identiques, la poudre de graphite est relativement plus fine. Ceci apparaît clairement sur la figure IV.32 qui représente la superposition des courbes granulométriques des trois éléments (Fe, Cr et Graphite).

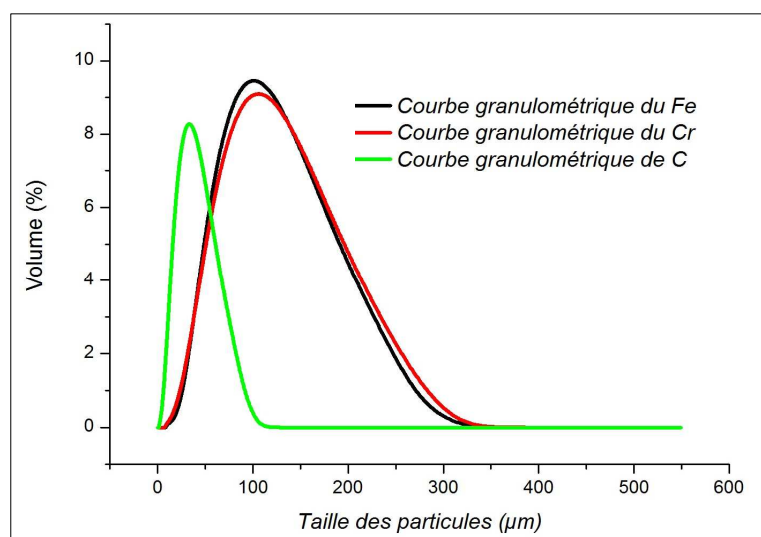
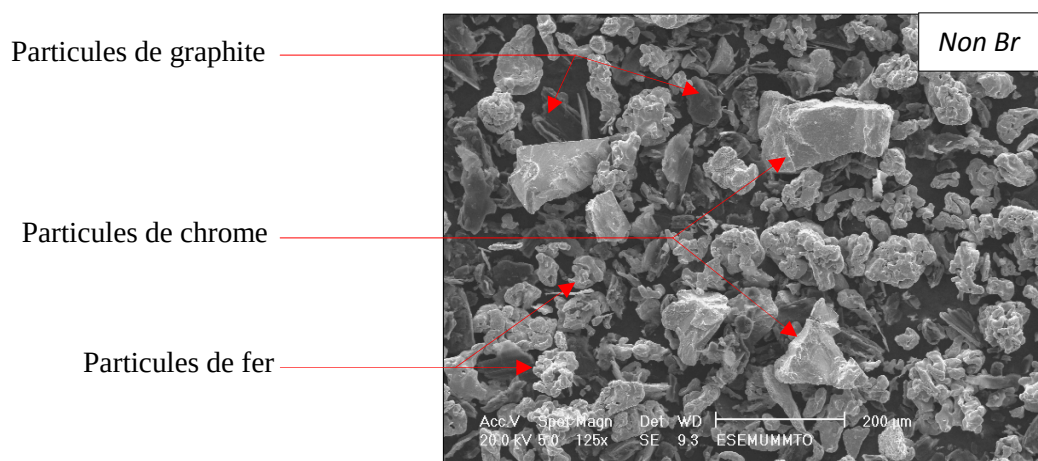


Fig. IV.32. Superposition des courbe granulométrique du fer, chrome et graphite.

IV.2.5. Caractérisation microstructurale du mélange Fe20%Cr4%C

L'étude en fonction du temps de broyage de la forme des particules qui constituent les mélanges a été réalisée sur un microscope électronique à balayage. Des micrographies en électrons secondaires ont été obtenues et représentées sur la figure IV. 33.



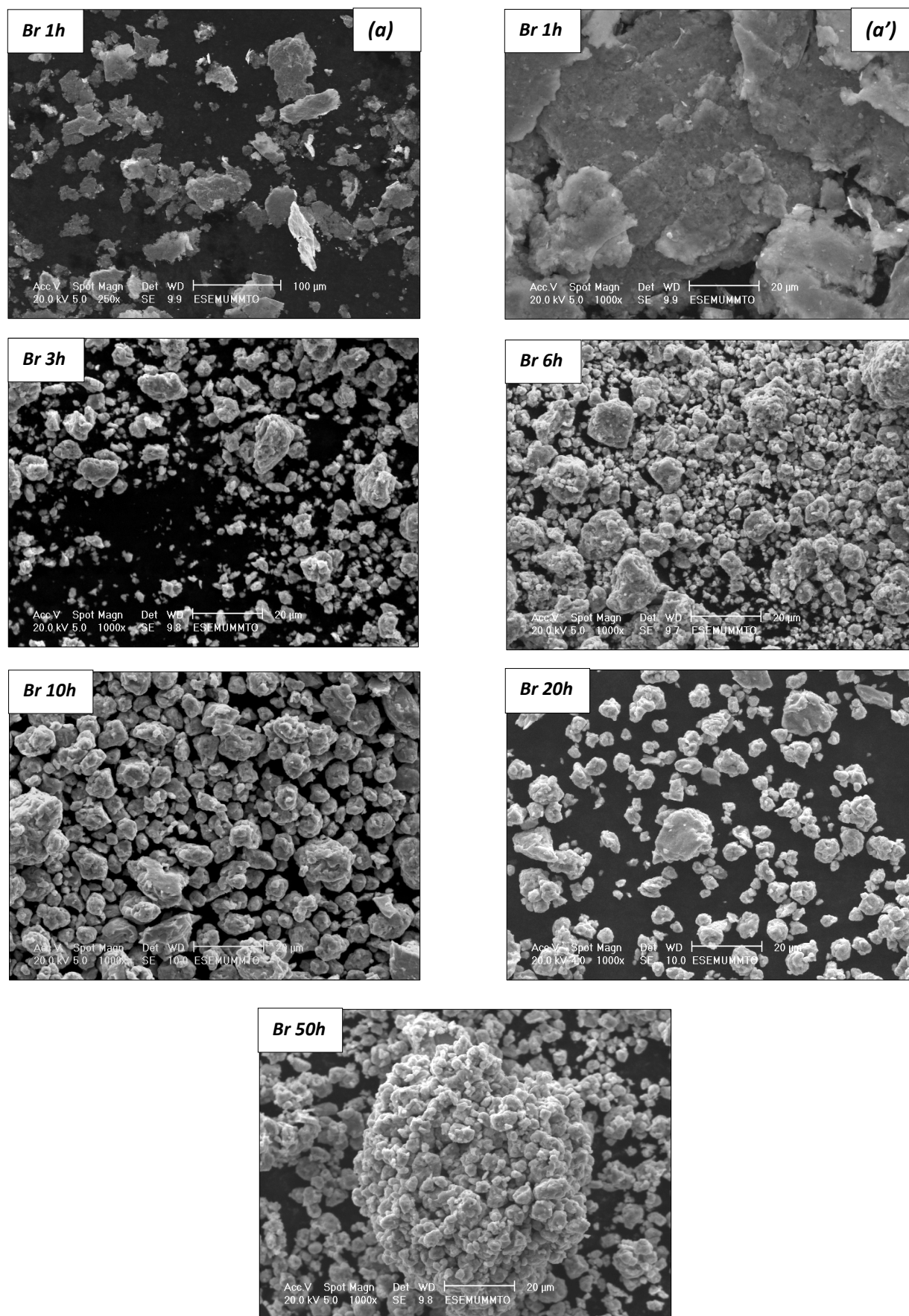


Fig. IV. 33. Micrographies MEB du mélange $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_4\text{C}$ non broyé et broyé (1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h)

Sur cette figure, est représentée la forme des grains constitutifs des mélanges Fe20%Cr4%C en fonction du temps de broyage. On constate qu'à 1h de broyage (figure. IV. 33. a) les particules de la poudre ont pris une forme plate ce qui est une conséquence de la déformation plastique sous l'effet de l'énergie du broyage. Cette forme a été également remarquée sur les particules du mélange Fe20%Cr broyé 1h et 3h (paragraphe IV.1.1). Avec un grossissement de 1000 fois (figure. IV. 33. a'), nous constatons que les particules prennent un aspect spongieux. Ceci est probablement dû à la présence du graphite, sous forme de particules feuilleté, dans le mélange. A partir d'une heure de broyage la forme des particules a radicalement changé. En effet à partir de 3h de broyage et pour tous les autres temps (6h, 10h, 20h et 50h), les particules ont tendance à avoir des formes quasiment sphériques. La réduction de leur taille est aussi remarquable à travers ces images. On note également que des agglomérats de particules ont été formés à partir de 3h de broyage.

IV.2.6. Analyse granulométrique

Afin de mettre en évidence l'évolution de la taille des particules des différents mélanges en fonction du temps de broyage, des analyses par granulométrie laser ont été réalisées. Les courbes granulométriques superposées aux courbes du volume cumulé, pour chaque temps de broyage, sont représentées sur la figure IV. 34.

Sur cette figure nous remarquons que la granulométrie des poudres varie en fonction du temps de broyage. La courbe granulométrique de la poudre broyée 1h (figure IV 34. a) est bimodale d'ordre 52,6 μ m et 194 μ m, la courbe du volume cumulé pour cette poudre montre que 50% de son volume est constitué de particules de tailles inférieures à 56 μ m. Dans le cas du mélange broyé 3h (figure IV. 34. b), l'analyse granulométrique montre une courbe multimodale. La superposition de la courbe du volume cumulé permet de constater que 50% du volume de ce mélange est formé de particules de tailles inférieures à 25 μ m.

Pour le mélange broyé 6h (figure IV. 34. c), la courbe granulométrique est de forme trimodale d'ordre 10,78 μ m, 27,4 μ m et 84 μ m et 50% du volume de cette poudre est constitué de particules avec des tailles qui ne dépassent pas 20 μ m de diamètre. Une distribution trimodale est également obtenue dans le cas du mélange broyé 10h (figure.IV.34.d), cette distribution est d'ordre 9,8 μ m, 30 μ m et 65 μ m. La moitié du volume de ce mélange est composé de particules de plus de 18 μ m de diamètre. Dans le cas du mélange broyé 20h, une courbe granulométrique multimodale est obtenue (figure IV. 34. e) avec 50% du volume ayant moins de 15 μ m de diamètre. Le mélange broyé 50h présente une courbe granulométrique bimodale (figure. IV. 34. f) d'ordre 9 et 25 μ m. La représentation de la courbe cumulée montre que la moitié du volume de ce mélange est constitué de particules de diamètre inférieur à 9 μ m.

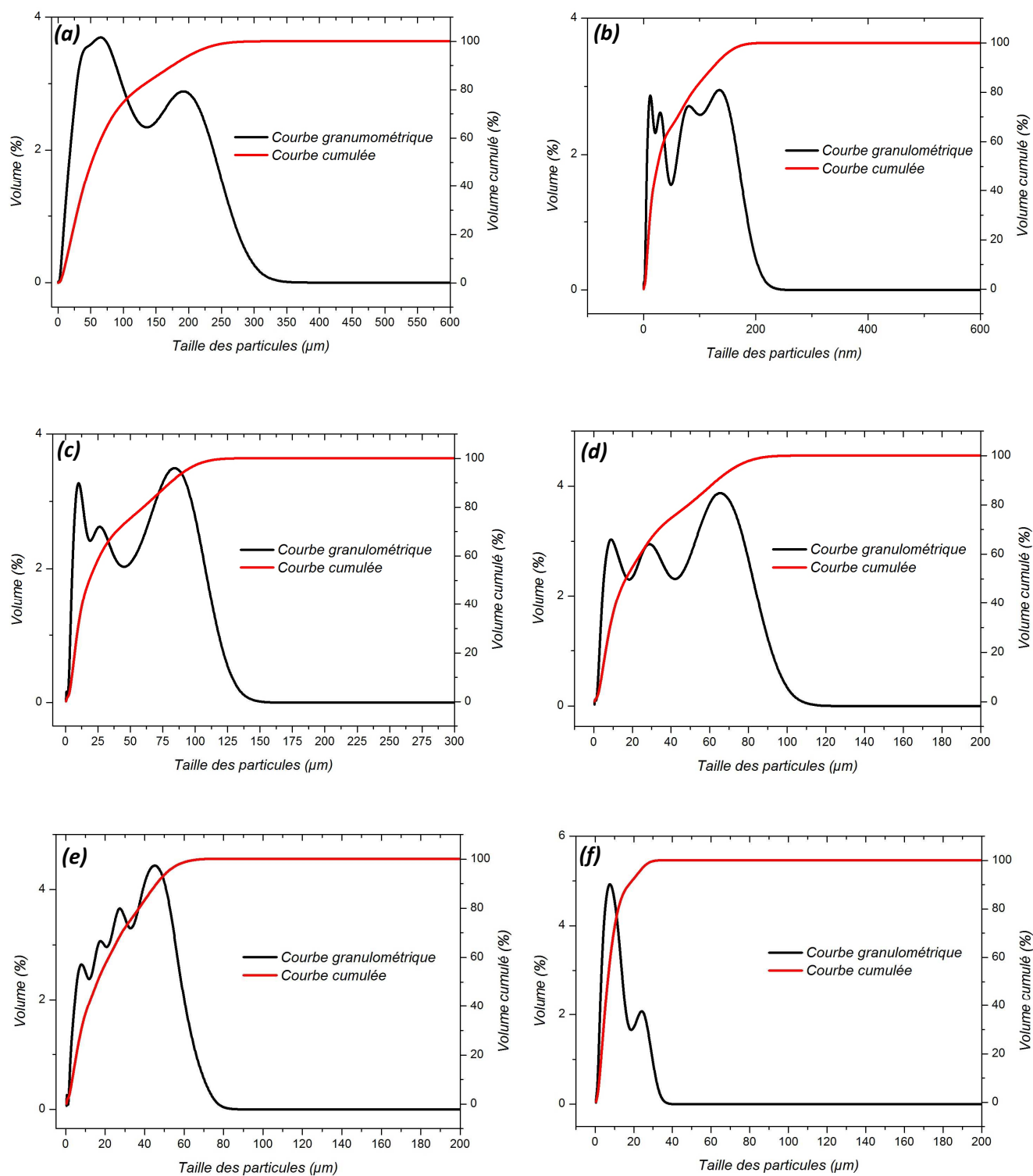


Fig. IV. 34. Courbes granulométriques superposées aux courbes du volume cumulé pour le mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h (a), 3h (b), 6h (c), 10h (d), 20h (e) et 50h (f).

Le tableau IV. 7 résume les résultats des analyses granulométriques obtenus.

Tableau IV. 7 : Résultats d'analyse granulométrique de Fe20%Cr4%C broyé 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.

Temps de broyage	Type de la courbe granulométrique et son ordre	Taille des particules constituant 50% du volume des mélanges.
1h	Bimodale d'ordre 52,6 μ m et 194 μ m	56 μ m
3h	Multimodale	25 μ m
6h	Trimodale d'ordre 10,78 μ m, 27,4 μ m et 84 μ m	20 μ m
10h	Trimodale d'ordre 9,8 μ m, 30 μ m et 65 μ m	18 μ m
20h	Multimodale	15 μ m
50h	Bimodale d'ordre 9 μ m et 25 μ m	9 μ m

Ces résultats montrent clairement que le temps de broyage provoque une diminution des tailles des particules et un rétrécissement de l'intervalle de répartition granulométrique. La désintégration des particules, suite à une accumulation des déformations plastiques dues aux chocs, donne naissance à de fines particules qui s'agglutinent à nouveau et se soudent en formant des agglomérats. Pour illustrer la réduction de la taille des particules du mélange Fe20%Cr4%C, la courbe de la taille de ces particules constituant 50% du volume de chaque mélange en fonction du temps de broyage, est représentée sur la figure IV. 35.

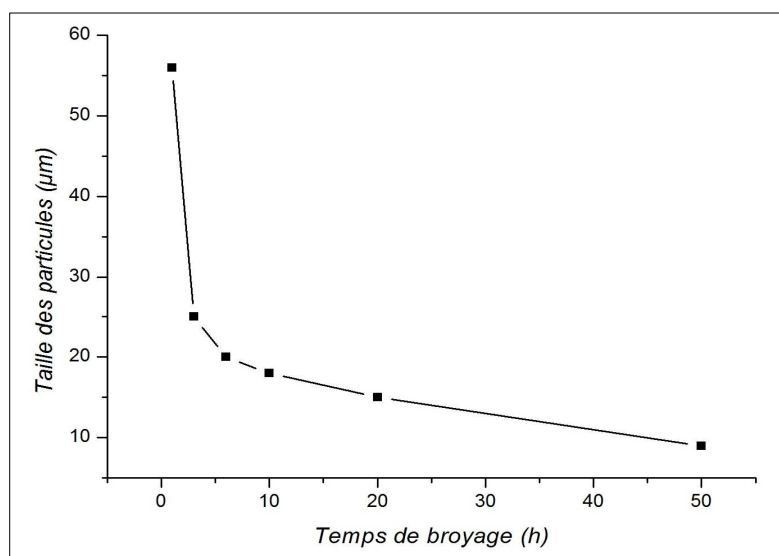


Fig. IV. 35. Evolution de la taille des particules constituant 50% du volume des mélanges en fonction du temps de broyage.

Pour étudier l'influence de l'ajout de 4% en masse de graphite au mélange Fe 20%Cr sur l'évolution de la taille des particules constitutives des deux mélanges en fonction du temps de broyage, nous avons superposé les courbes obtenues. Le résultat est représenté sur la figure IV. 36.

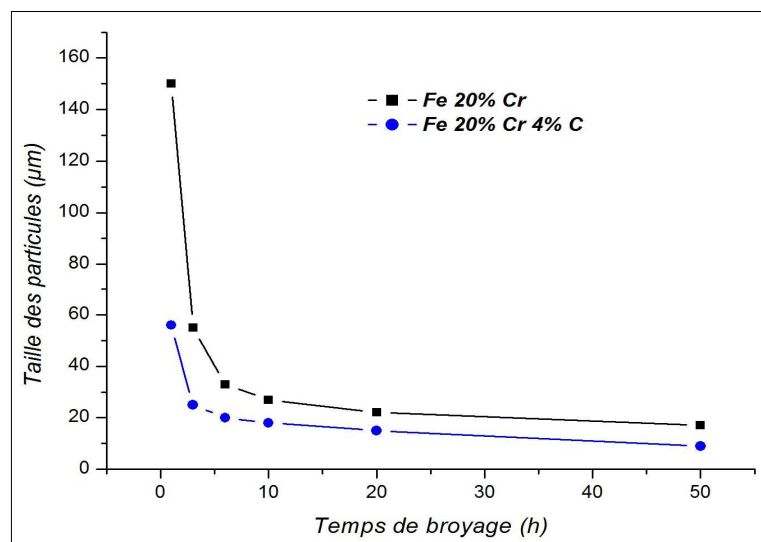


Fig. IV. 36. Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage pour les mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C.

La figure IV. 36 montre que la présence du graphite en quantité de 4% en masse dans le mélange de départ (Fe20%Cr) a avantage la réduction de la taille des particules pour chaque temps de broyage.

IV.2.7. Analyse structurale

IV.2.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr, afin de déterminer les paramètres cristallographiques et étudier leurs évolutions en fonction du temps de broyage, le mélange Fe20%Cr4%C est caractérisé par diffraction des rayons X. La figure IV. 37 représente le diffractogramme du mélange non broyé qui met en évidence les pics de diffraction, étroits et distincts, des trois constituants du mélange (Fe, Cr et C selon leurs fiches JCPDS respectives 00-006-0696, 00-006-0694, 00-023-0064).

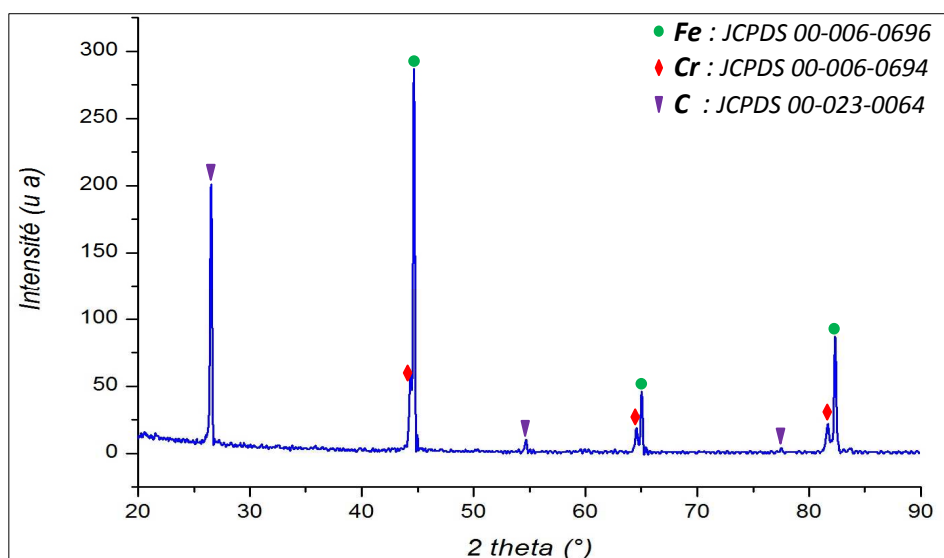


Fig. IV. 37. Diffractogramme du mélange Fe20%Cr4%C non broyé.

Pour les mélanges broyés 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h, les diffractogrammes sont superposés à celui du mélange non broyé et représentés sur la figure IV. 38.

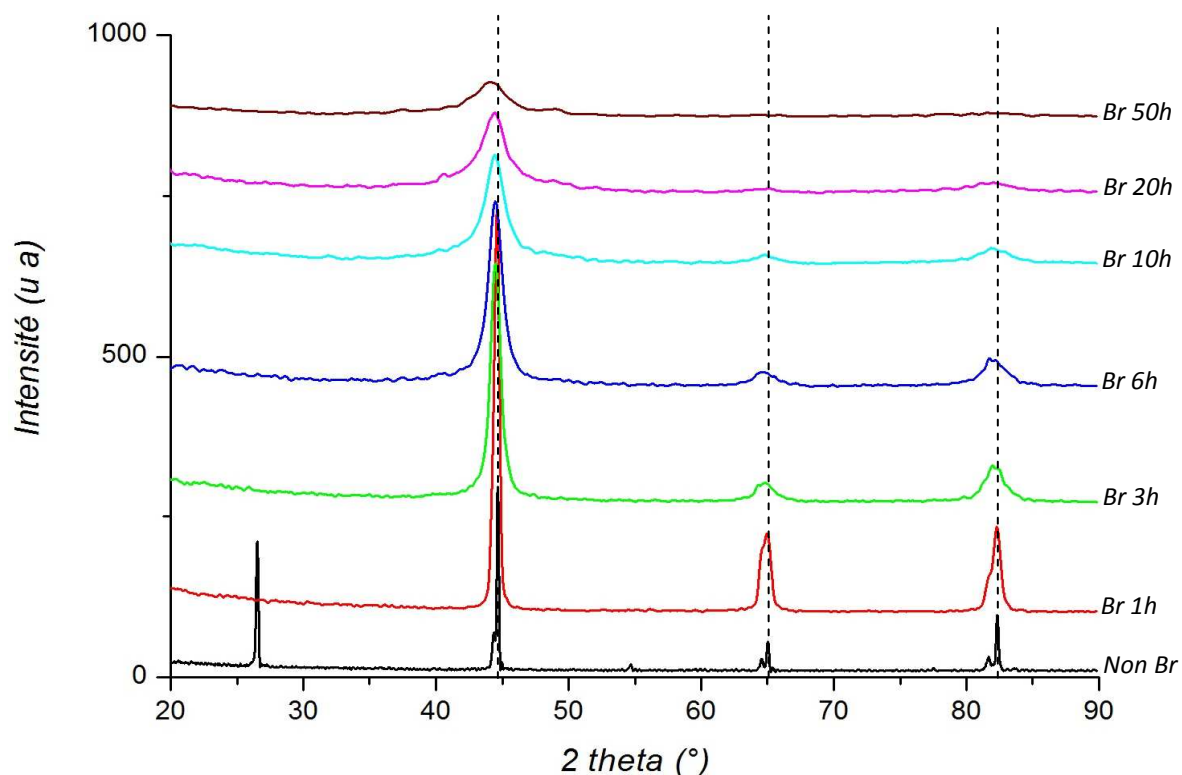


Fig. IV. 38. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr4%C non broyé et broyé 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h.

Dès la première heure du broyage, nous constatons la disparition des pics de diffraction correspondants au graphite. Ceci s'explique par une répartition de cet élément très friable qui est finement divisé sous l'énergie de broyage. La faible taille de l'atome de carbone laisse penser à sa dissolution en partie dans les réseaux du fer et du chrome. Le diffractogramme du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1 heure présente des chevauchements de pic de diffraction du fer et de chrome. Ceci nous permet de dire que la solution solide Fe(Cr) commence à se former. A partir de 3 heures de broyage, les pics de diffraction du chrome disparaissent ce qui laisse penser que le chrome est totalement dissous dans le réseau cristallin du fer. En fonction du temps de broyage nous constatons aussi un élargissement des pics de diffraction du fer et un décalage vers les petits angles. L'élargissement est la conséquence de l'effet de la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation des microdéformations, tandis que le décalage témoigne de la formation d'une solution solide à paramètre de maille plus élevé.

Pour mieux expliciter tous ces détails, une représentation séparée des diffractogrammes est impérative. La figure IV. 39 représente les diffractogrammes des mélanges broyés. En se référant à la base de données JCPDS, nous avons pu identifier la solution solide Fe(Cr)

formée. Elle est riche en fer et se cristallise dans le système cubique centré conformément à la fiche JCPDS 00-034-0396. Nous remarquons qu'à partir de 10 heures de broyage, des nouveaux pics d'intensité relativement petite apparaissent sur les diffractogrammes des mélanges broyés 10h (figure IV. 39. d), 20h (figure IV. 39. e) et 50h (figure IV. 39. f). L'identification de ces pics à l'aide du logiciel EVA a été effectuée, ils correspondent à la formation du carbure de fer Fe_3C (fiche JCPDS 00-035-0772). L'intensité de ces pics augmente en fonction du temps de broyage.

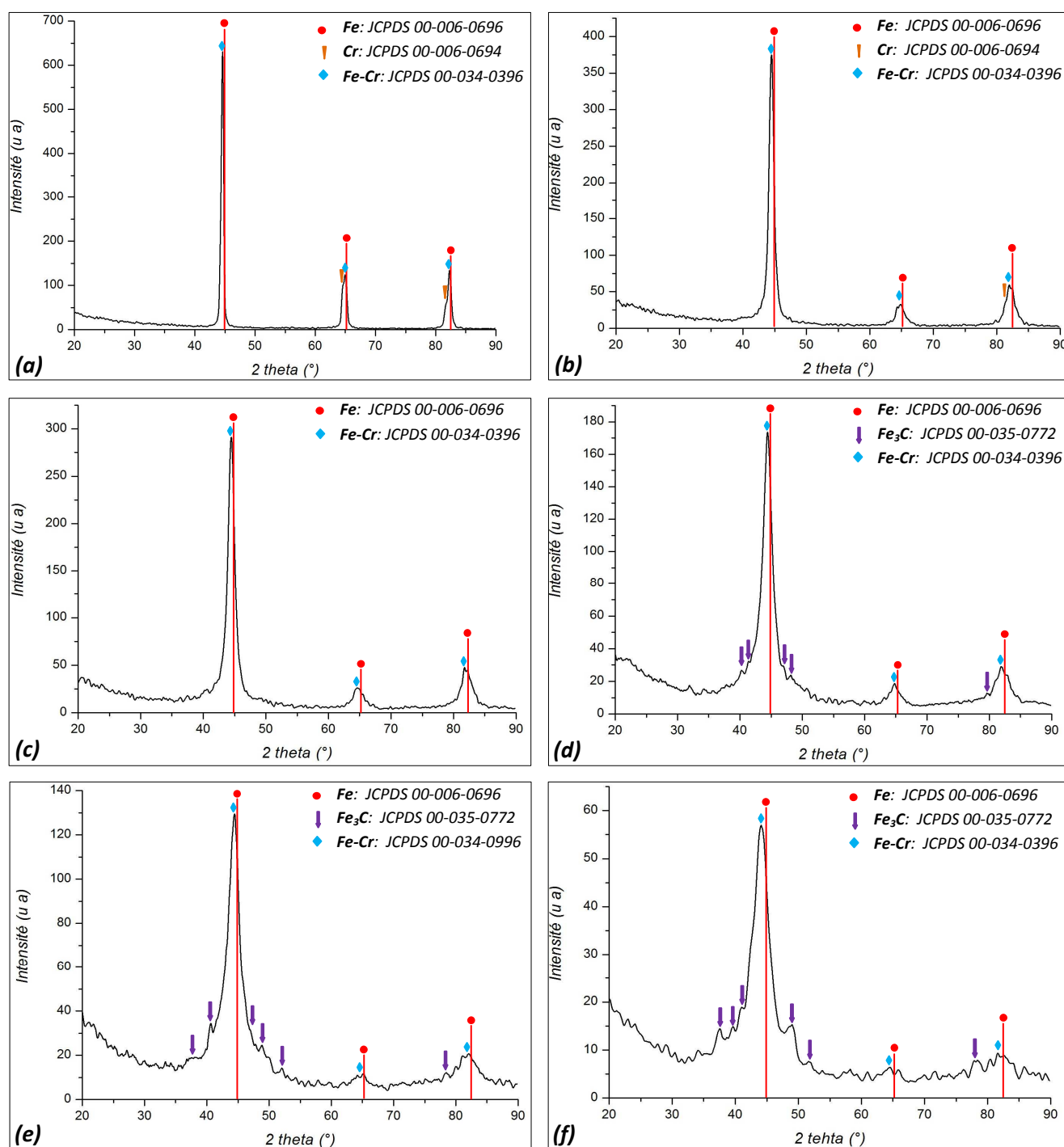


Fig. IV. 39. Diffractogrammes du mélange Fe 20%Cr 4%C en fonction du temps de broyage. (a) broyé 1h, (b) broyé 3h, (c) broyé 6h, (d) broyé 10h, (e) broyé 20h et (f) broyé 50h.

Un agrandissement de l'évolution du pic le plus intense du fer (110) en fonction du temps de broyage est effectué et représenté sur la figure IV. 40. A travers cette figure l'élargissement et le décalage vers les petits angles des raies de diffraction apparaît clairement.

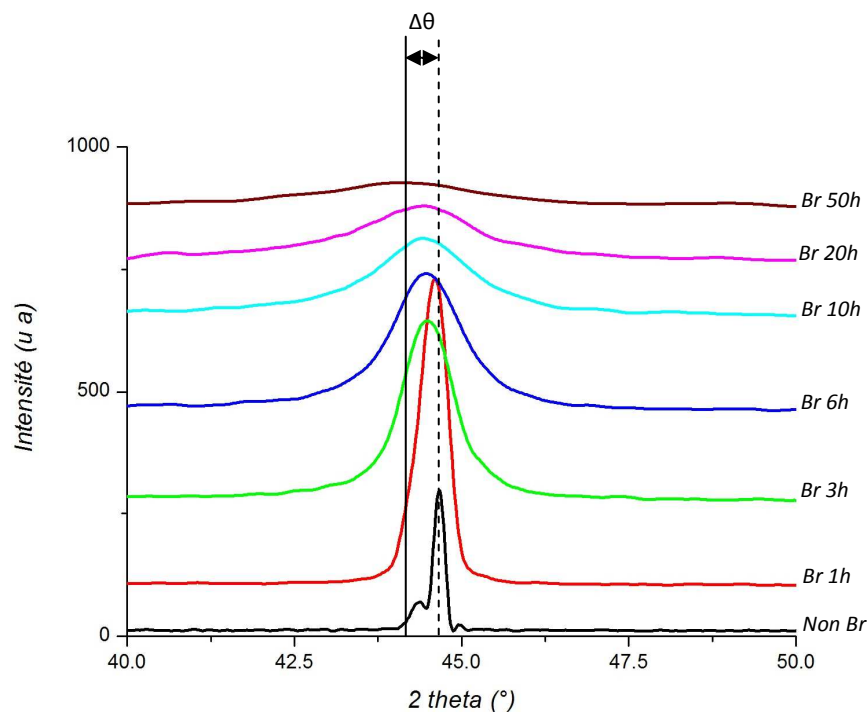


Fig. IV. 40. Evolution du pic le plus intense en fonction du temps de broyage.

IV.2.7.2. Calcul des paramètres cristallographiques

IV.2.7.2.1. Paramètre de maille

Pour suivre l'évolution du paramètre de maille du fer en fonction du temps de broyage, nous avons déterminé les distances inter réticulaires correspondantes au pic le plus intense (110) de la maille cubique du fer et calculé le paramètre de maille correspondant. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV. 8

Tableau.IV. 8 : Valeurs de θ , d_{hkl} et a en fonction du temps de broyage pour la raie (110) du fer.

Temps de Broyage (h) Paramètres	0	1	3	6	10	20	50
θ (°)	22,3330	22,3110	22,2460	22,2865	22,2195	22,1065	22,0970
$d_{(110)}$ (nm)	0,20271	0,20290	0,20346	0,20359	0,20369	0,20387	0,20429
a (nm)	0,28667	0,28694	0,28774	0,28792	0,28806	0,28831	0,28890

L'évolution du paramètre de maille de la famille de plan (110) du fer en fonction du temps de broyage est représentée sur la figure IV. 41. Sur cette figure nous remarquons que le paramètre de maille augmente en fonction du temps du broyage. Cette évolution peut être

divisée en deux parties. La première partie correspond aux premières heures de broyage (jusqu'à 3 heures de broyage) où le paramètre de maille augmente rapidement. La deuxième partie correspond aux temps de broyage supérieurs à 3 heures. Dans ce domaine on constate qu'il tend à se stabiliser ce qui nous permet de conclure qu'à partir de 3 heures de broyage le réseau cristallin du fer commence à atteindre sa limite de solubilité en chrome et en carbone.

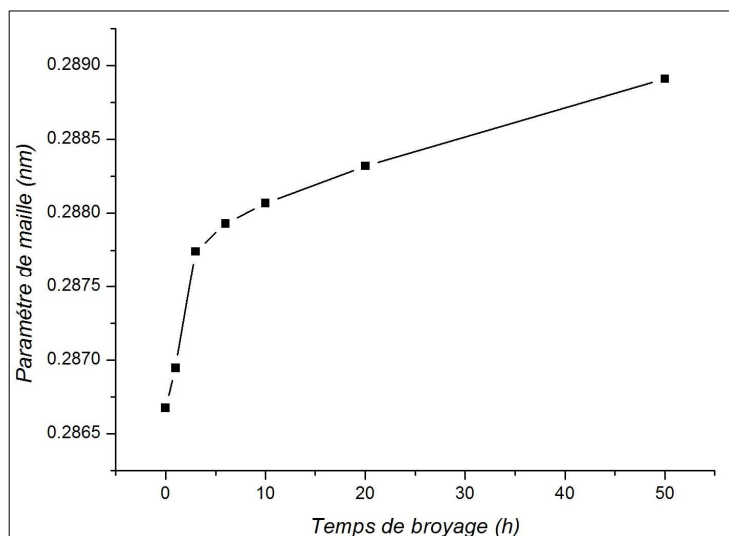


Fig. IV. 41. Evolution du paramètre de maille du fer suivant la direction [110] en fonction du temps de broyage.

IV.2.7.2.2. Influence du graphite sur l'évolution du paramètre de maille du fer (110)

Pour étudier l'influence de l'ajout du graphite sur l'évolution du paramètre de maille de la famille de plan (110) du fer en fonction du temps de broyage, nous avons superposé les courbes obtenues dans le cas des deux mélanges Fe 20%Cr et Fe 20%Cr 4%C. Le résultat est représenté sur la figure IV. 42.

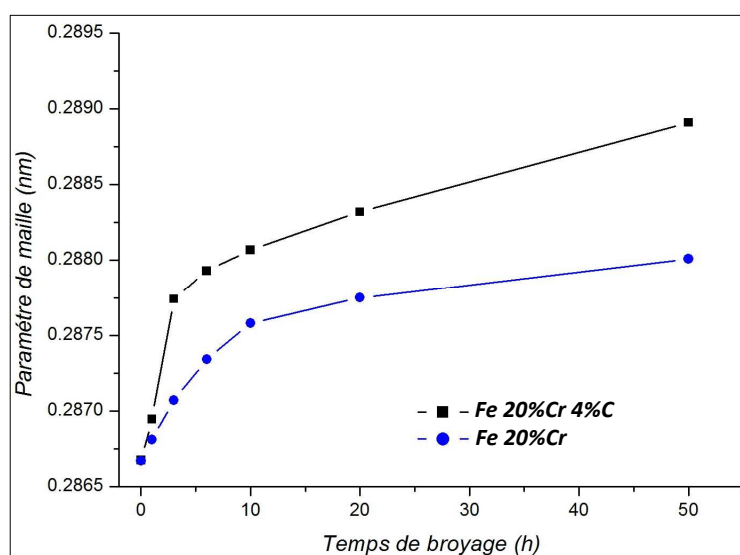


Fig. IV. 42. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage pour les mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C.

La superposition des courbes de l'évolution du paramètre de maille dans le cas des deux mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C permet de constater que cette évolution est plus importante en présence du graphite. En effet, pour chaque temps de broyage le paramètre de maille présente une valeur supérieure en présence du graphite. Ce dernier favorise l'augmentation de la distance inter atomique en fonction du temps du broyage. En effet, en plus de la diffusion du chrome dans le réseau du fer en formant des solutions solide de substitution, les atomes de graphite occupent les interstices du réseau du fer. Ceci est traduit par un important décalage des raies de diffraction dans le cas du mélange contenant du graphite comparativement au mélange sans graphite.

IV.2.7.2.2. Taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations

Le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux des microdéformations à été effectué suivant la méthode de la largeur intégrale. Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr nous présentons sur la figure IV. 43 un exemple de la courbe de Williamson-Hall obtenue pour le mélange Fe20%Cr4%C broyé 10 heures.

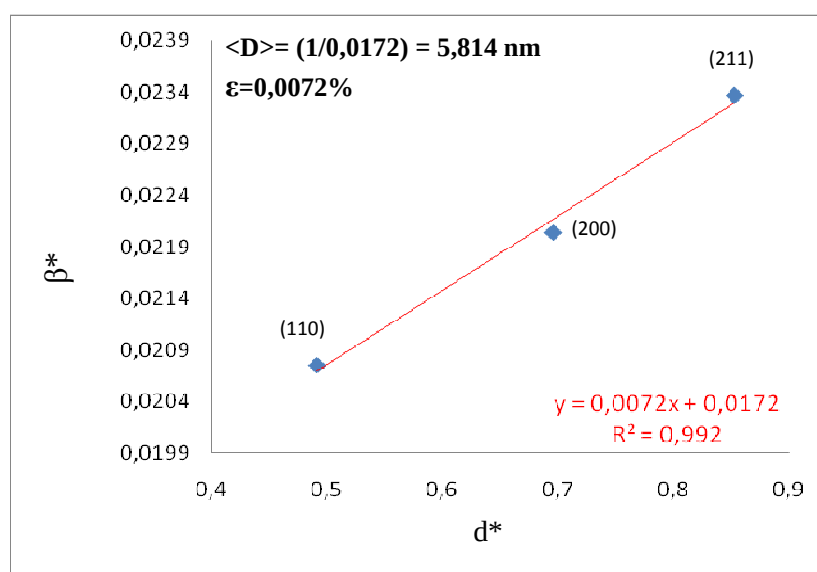


Fig. IV. 43. Représentation de la courbe de Williamson-Hall dans le cas du mélange broyé 10h.

Les tailles moyennes des cristallites et les taux des microdéformations ont été calculés de la même manière pour les autres mélanges. Le facteur de forme de tous les pics de diffraction est calculé également dans le but de déterminer le type de correction à utiliser pour éliminer la contribution instrumentale. Les résultats obtenus sont notés dans le tableau. IV. 9.

Tableau. IV. 9. Paramètres cristallographiques pour chaque pic de diffraction et pour chaque temps de broyage

Temps de broyage	(hkl)	θ (°)	FWHM (°)	β_{Obs} (°)	β_{Inst} (°)	Facteur de forme $\varphi = FWHM/\beta_{Obs}$	$\beta_{stru}(\text{rad})$	d^* [2sin(θ)/ λ]	β^* [$\beta_{stru} \cos(\theta)/\lambda$]	$\langle D \rangle$ (nm)	$\epsilon(\%)$
Non Broyé	(110)	22,336	0,145	0,185	0,1841513	0,78	0,00030876	0,49356556	0,00018545	250	0,00116
	(200)	32,521	0,162	0,198	0,1897208	0,81	0,00098835	0,69820266	0,00054115		
	(211)	41,177	0,183	0,207	0,1949350	0,88	0,00121478	0,85504853	0,00059373		
Broyé 1h	(110)	22,311	0,403	0,476	0,1841381	0,76	0,00807086	0,49303088	0,00484847	31,2	0,0035
	(200)	32,482	0,481	0,837	0,1896980	0,75	0,01010765	0,69744756	0,00553663		
	(211)	41,131	0,619	0,864	0,1949064	0,76	0,01249732	0,85427240	0,00611234		
Broyé 3h	(110)	22,246	0,877	1,075	0,1759214	0,81	0,01825054	0,49166750	0,01096892	27,77	0,0153
	(200)	32,373	1,175	1,535	0,1775564	0,76	0,02641894	0,69536211	0,01448891		
	(211)	40,939	1,778	1,927	0,1794091	0,92	0,03346944	0,85098074	0,01641758		
Broyé 6h	(110)	22,286	1,237	1,543	0,1841255	0,80	0,02653315	0,49251708	0,01594248	7,81	0,0081
	(200)	32,337	1,844	2,149	0,1896147	0,85	0,03719626	0,69468241	0,02040751		
	(211)	40,869	1,559	2,185	0,1947418	0,71	0,03781333	0,84978151	0,01856801		
Broyé 10h	(110)	22,219	1,794	1,996	0,1840909	0,89	0,03452293	0,49111153	0,02075281	5,81	0,0072
	(200)	32,389	1,693	2,320	0,1896444	0,72	0,04020068	0,69566842	0,02204331		
	(211)	40,989	2,140	2,740	0,1948170	0,78	0,04767681	0,85183652	0,02336893		
Broyé 20h	(110)	22,106	2,109	3,187	0,1840326	0,66	0,03898742	0,48873944	0,02345539	5,32	0,0089
	(200)	32,617	1,643	1,935	0,1897759	0,84	0,04406154	0,70002691	0,02409916		
	(211)	41,116	3,183	3,103	0,1948967	0,91	0,05473964	0,85400734	0,02677905		
Broyé 50h	(110)	22,097	2,504	3,249	0,1847477	0,77	0,0565224	0,48853993	0,03400697	4,34	0,02
	(200)	32,44	3,239	3,833	0,1903938	0,84	0,06673341	0,69664431	0,03657137		
	(211)	40,97	4,145	4,85	0,1955251	0,85	0,08451089	0,85151139	0,0414352		

La figure IV. 44 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformation en fonction du temps de broyage pour le mélange Fe20%Cr4%C. Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr, nous remarquons que la taille des cristallites diminue d'une manière rapide dans les premières heures de broyage et ce jusqu'à 6h. A partir de cette durée, la taille des cristallites tend à se stabiliser et atteint une valeur de 4,34 nm après 50h de broyage. En ce qui concerne les microdéformations, on enregistre une augmentation rapide dès les premières heures de broyage. En effet, elle passe de 0,00116% à 0,0153% après 3 heures de broyage. Elle chute ensuite pour atteindre une valeur de 0,0072% après un temps de broyage de 10 heures. Le taux de microdéformation observe une augmentation jusqu'à 0,0089% pour 20h de broyage et 0,02% pour un temps de broyage de 50h.

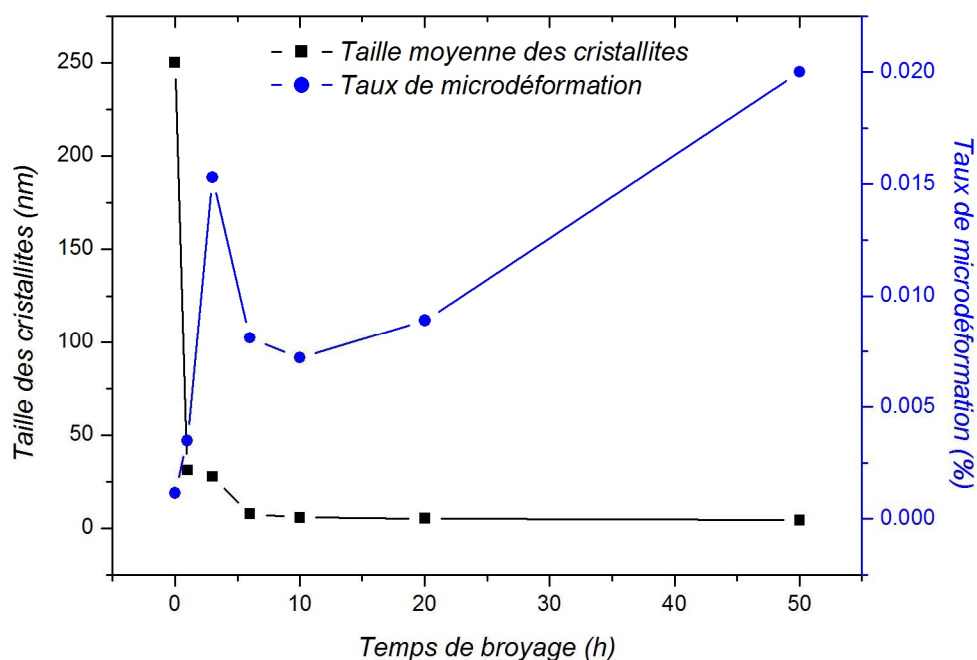


Fig. IV. 44. Taille moyenne des cristallites et taux de microdéformation en fonction du temps de broyage pour le mélange Fe20%Cr4%C.

IV.2.7.2.3. Influence du graphite sur la taille des cristallites

La figure IV. 45 représente la superposition de l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour les mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C. On constate que la présence du graphite avantage la diminution de la taille des cristallites. En effet, pour chaque temps de broyage, le mélange contenant du graphite présente des tailles moyennes des cristallites inférieures à celles trouvées dans le cas du mélange sans graphite.

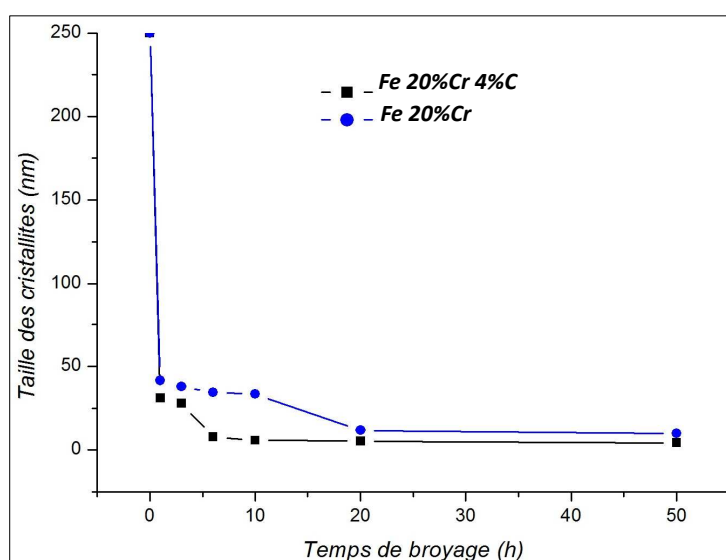


Fig. IV. 45. Superposition de l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage pour les mélange Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C.

IV.2.8. Microanalyse EDS X

Afin d'étudier la répartition des éléments fer, chrome et graphite sur la surface des grains, des microanalyses EDS X (Des microanalyses ponctuelles et des quantifications en pourcentage massique et atomique) ont été réalisées sur les mélanges broyés 1h, 20h et 50h. Des cartographies X ont été, également, effectuées sur ces surfaces. Pour avoir des résultats interprétables, les surfaces à analyser doivent présenter un aspect plats d'où la nécessité de transformer ces mélanges en pastilles sous une presse uniaxiale.

IV.2.8.1. Microanalyses ponctuelles

Les microanalyses ponctuelles effectuées sur les surfaces des mélanges Fe20%Cr4%C broyés 1h, 20h et 50h sont représentées sur la figure IV. 46. La quantification en pourcentage massique et atomique des constituants des mélanges (Fe, Cr et C) sont portées sur le tableau IV. 10.

A travers ces résultats, nous constatons que la microanalyse ponctuelle a révélé uniquement des pics caractéristiques relatifs aux éléments fer, chrome et carbone.

Précédemment nous avons vu que le mélange broyé 1 heure est constitué de particules aplaties. Une image en électron rétrodiffusés d'une particule de ce mélange a été réalisée (figure IV. 46. Br1h). Elle révèle l'apparition d'un contraste de phase. En effet, des régions claires, correspondantes aux phases lourdes (phase riche en fer), et des régions sombres, attribuées aux phases moins lourdes (phase riches en chrome) sont révélées sur l'image. La quantification des microanalyses ponctuelles (voire tableau IV. 10) des régions sombres (point P1) révèle la présence du chrome avec des quantités supérieures (52 % massique) par rapport au fer, qui est présent avec un pourcentage en masse de 39,22% (c'est une phase riche en chrome). Dans cette même phase on constate que la quantité de carbone est estimée à 8,78% massique. En revanche, dans la région brillante (point P2) le fer prédomine et est présent avec une quantité de 90,94% contrairement au chrome qui présente un pourcentage en masse de 3,72. La quantité du carbone dans ces régions claires est évaluée à 5,34% en masse.

Pour les mélanges broyés 20 et 50 heures, l'analyse des deux points (P1 et P2) a mis en évidence les pics caractéristiques des transitions K et L du fer et du chrome et ceux de la transition K du carbone.

Les quantifications réalisées pour ces deux temps de broyage (voire tableau IV. 10) ont révélé des quantités massiques et atomiques des trois éléments avec des petites fluctuations entre le broyé 20 heures et le broyé 50 heures. On constate également que les quantités massiques des éléments fer, chrome et carbone trouvées lors de la quantification avoisinent celles utilisées expérimentalement et qui sont de 76% de fer et 20% de chrome et 4% de carbone.

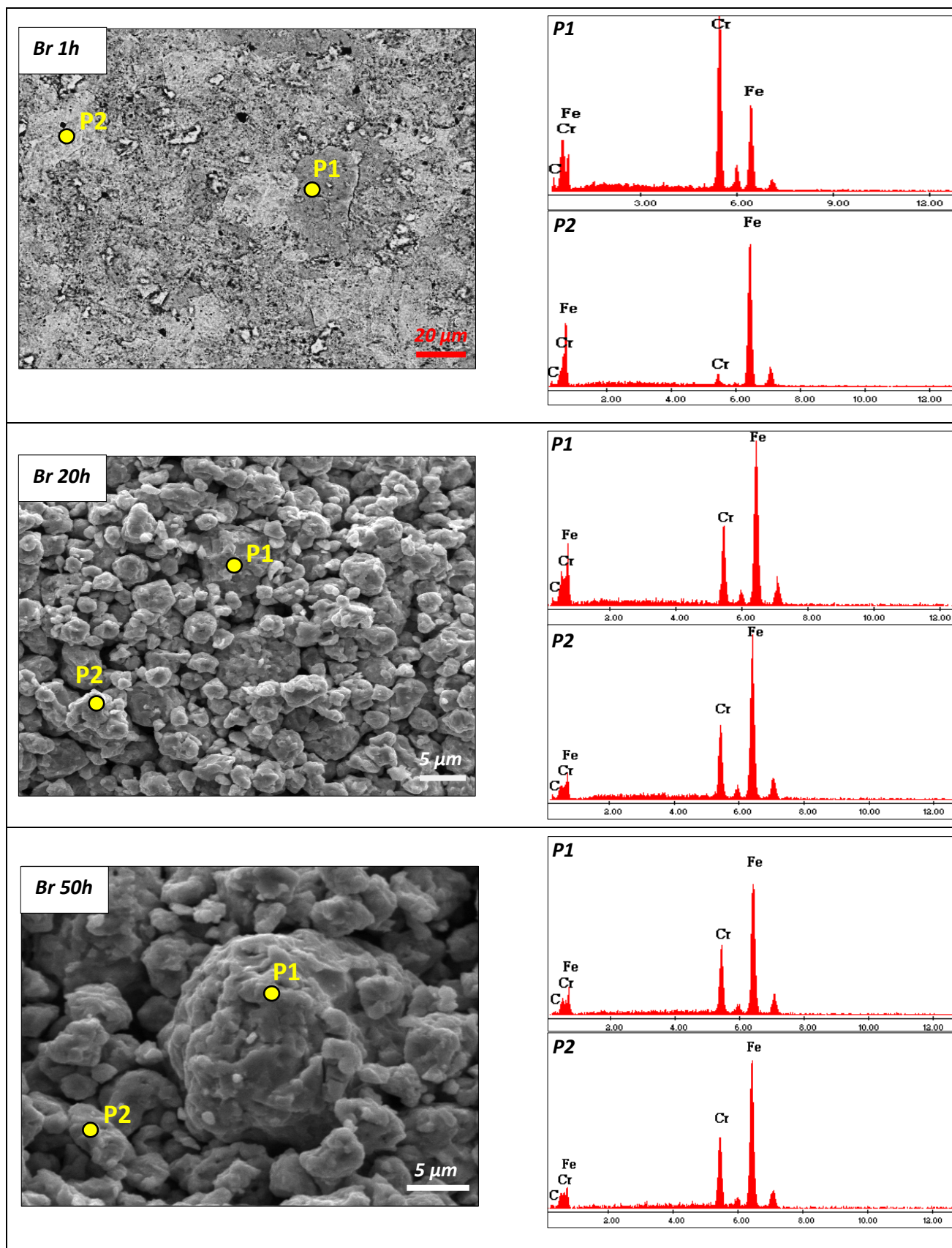


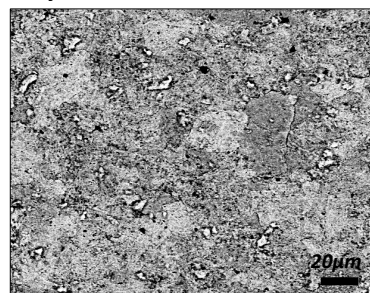
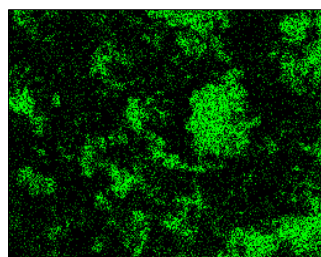
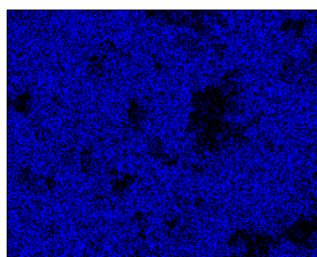
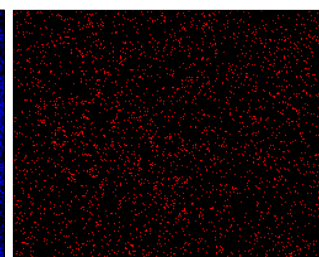
Fig. IV. 46. Microanalyses ponctuelles sur les grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h.

Tableau. IV. 10. Résultats de la quantification des éléments Fe et Cr.

Temps de broyage	Point analysé	Elément	Wt%	At%
1h	P1	Fe	39,22	28,86
		Cr	52,00	41,10
		C	08,78	30,04
	P2	Fe	90,94	75,93
		Cr	03,72	03,34
		C	05,34	20,73
20h	P1	Fe	74,84	61,53
		Cr	19,63	17,33
		C	05,53	21,14
	P2	Fe	75,62	66,62
		Cr	21,10	19,97
		C	03,27	13,41
50h	P1	Fe	74,26	63,56
		Cr	21,56	19,82
		C	04,18	16,62
	P2	Fe	73,69	63,72
		Cr	22,48	20,88
		C	03,83	15,40

IV.2.8.2. Cartographie X

Pour mettre en évidence la répartition des éléments (fer, chrome et carbone) sur les surfaces des grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h, des cartographies X ont été réalisées et représentées sur la figure IV. 47.

Broyé 1h**Région analysée****Cr K****Fe K****C K**

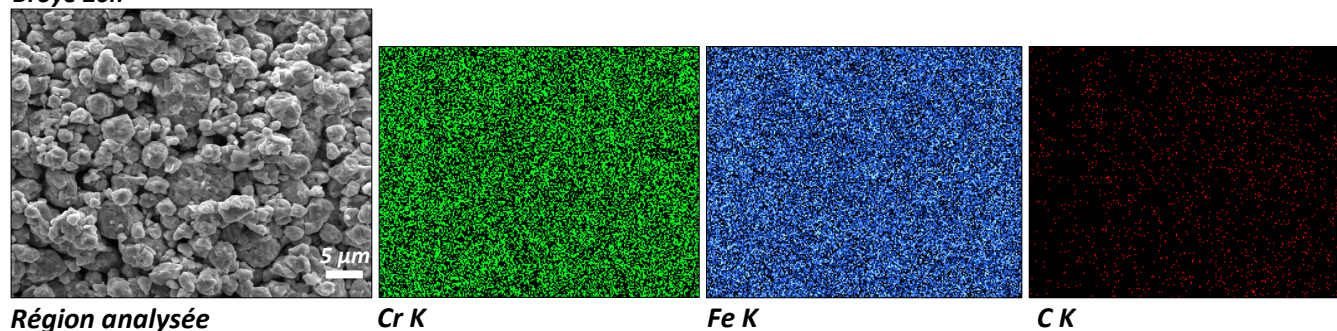
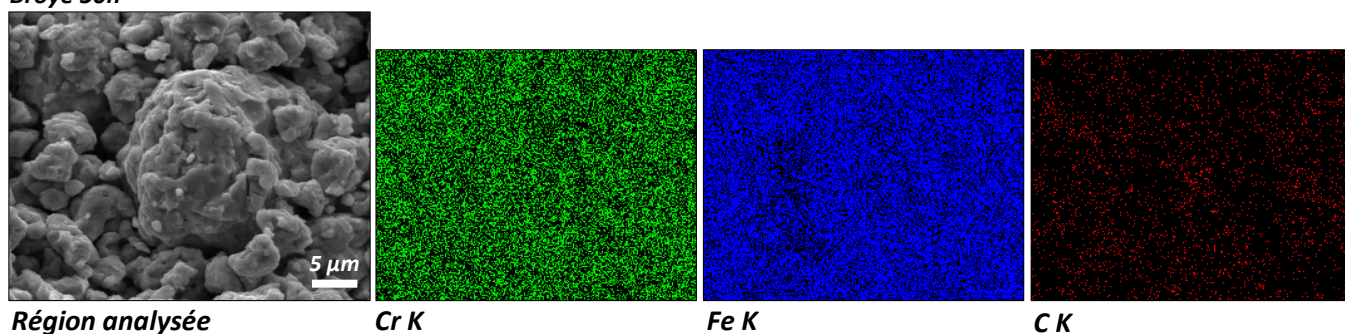
Broyé 20h**Broyé 50h**

Fig. IV. 47. Cartographie X réalisées sur des surfaces des grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h.

La figure IV.14 révèle la répartition des éléments fer, chrome et carbone sur la surface des grains du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h, 20h et 50h. Pour le broyé 1h, on remarque une répartition inhomogène du fer et du chrome. Ceci est attribué à l'interdiffusion incomplète des deux éléments (Fe et Cr) ce qui permet de conclure qu'une heure de broyage n'est pas suffisante pour que le chrome diffuse complètement dans le réseau cubique du fer. Cette répartition inhomogène explique les résultats trouvés lors des analyses ponctuelles. En effet, des phases riches en fer et d'autres riches en chrome sont bien mise en évidence par cartographie X. Pour les mélanges broyés 20 et 50 heures, la distribution du fer et du chrome sur la surface des grains devient homogène. Ceci est expliqué par la diffusion complète du chrome dans le réseau de fer. En ce qui concerne le carbone, sa distribution est homogène dès la première heure du broyage et c'est ce qu'on constate également pour les mélanges broyés 20 et 50 heures.

IV.2.9. Traitement de recuit des mélanges Fe20%Cr4%C

Cette partie est réservée à l'étude de l'évolution de la taille des cristallites à températures. L'objectif essentiel est d'étudier l'influence de l'ajout de 4% massique de graphite au mélange Fe20%Cr sur l'évolution de la taille des cristallites. Pour cela, les mélanges Fe20%Cr4%C broyés une et cinquante heures sont recuits pendant une heure aux températures de 300, 500 et 700 °C. Les conditions dans lesquelles ces poudres sont recuites

sont les même que dans le cas du mélange Fe20%Cr. Les produits traités ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

IV.2.9.1. Etude du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h et recuit à 300, 500 et 700°C.

IV.2.9.1.1. Etude microstructurale.

Les mélanges Fe20%Cr4%C recuits ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Des micrographies en électrons secondaires ont été enregistrées et sont représentées sur la figure IV. 48.

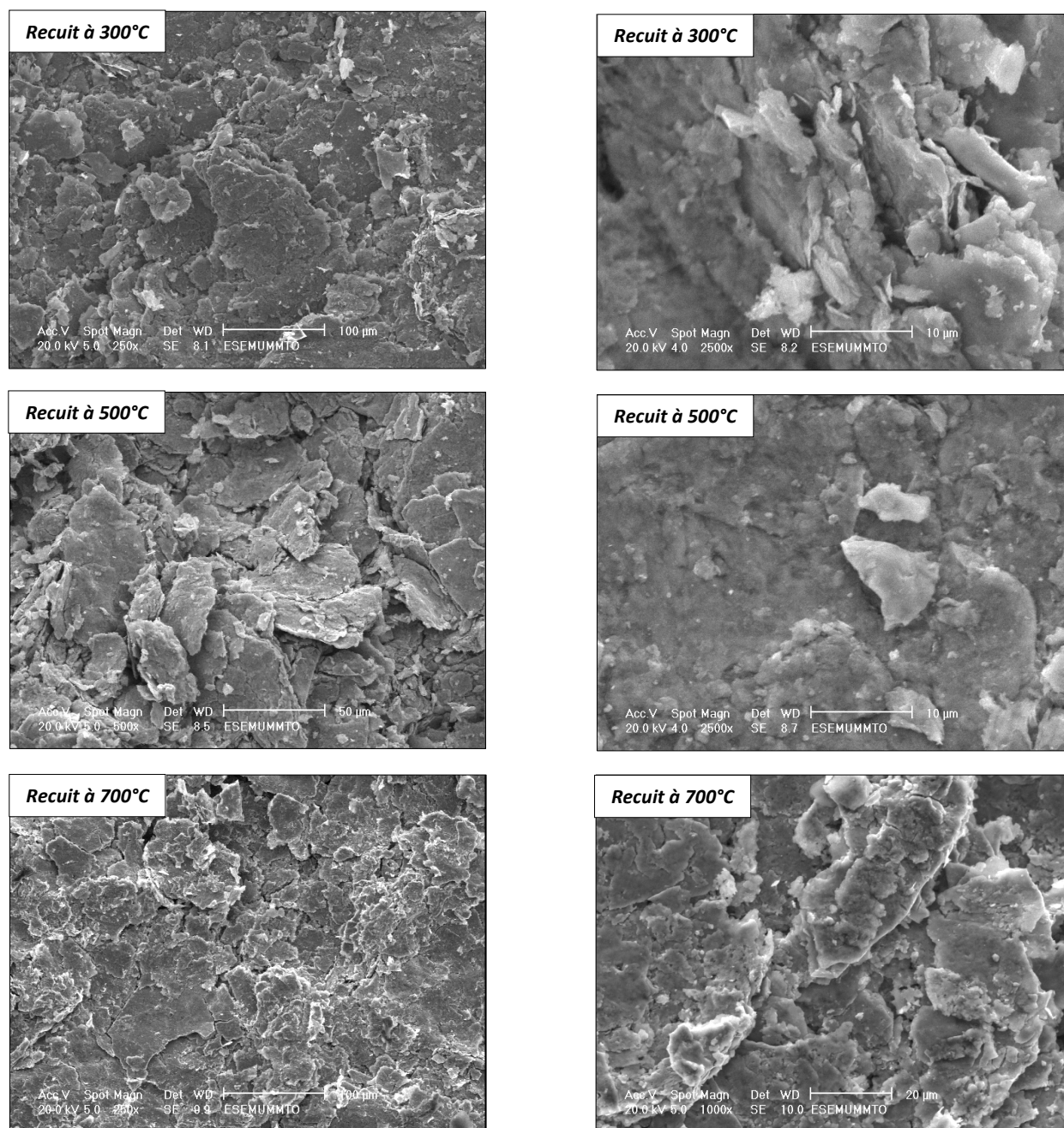
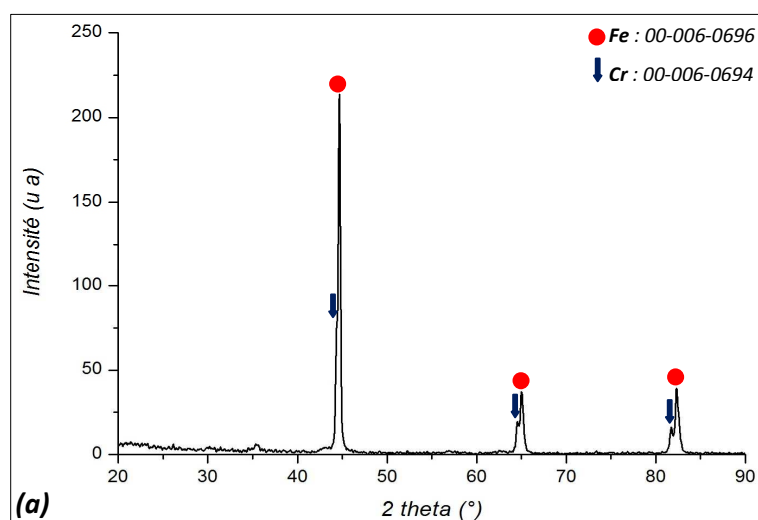


Fig. IV. 48. Micrographies MEB du mélange broyé 1 heure et recuit à 300, 500 et 700°C.

Comparativement aux mélanges non traités, nous constatons que l'aspect morphologique des particules n'a pas évolué lors du traitement de recuit. En fonction de la température de recuit, le mélange Fe20%Cr4C présente, comme dans le cas du même mélange non traité, des particules aplaties et feuilleté. L'ajout de 4% en masse de graphite n'a pas engendré des modifications microstructurales contrairement aux surfaces des grains du mélange Fe20%Cr qui présentaient des petites particules sur la surface des grains qui évoluent en nombre et en volume en fonction de la température de recuit (voir paragraphe IV.1.5.1.1).

IV.2.9.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Pour mettre en évidence l'influence de la température de recuit sur la structure cristallographique du mélange Fe20%Cr4%C broyé une heure et recuit à 300, 500 et 700°C, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Sur la figure IV. 49 sont représentés individuellement les diffractogrammes obtenus. Pour le mélange recuit à 300 et 500°C (figure IV. 49 a et figure IV. 49 b respectivement) nous remarquons l'apparition des pics distincts et étroits du fer et du chrome. A ces températures et comme dans le cas du mélange Fe20%Cr broyé une heure et recuits à 300 et 500°C, le fer a tendance à reprécipiter le chrome sous l'effet de la température. En ce qui concerne le mélange Fe20%Cr4%C broyé une heure et recuit à 700°C, le diffractogramme obtenu (figure IV. 49, c) révèle des pics de diffraction du fer décalés vers les petits angles. Ceci est attribué à l'augmentation du paramètre de maille du fer. Cette augmentation ne peut être expliquée que par la dissolution du chrome dans le réseau du fer pour former à nouveau une solution solide de substitution. Il s'est avéré que le graphite a réagi avec le fer et le chrome en formant des carbures. On identifie sur les diffractogrammes obtenus deux carbures de chrome, Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 et le carbure de fer Fe_3C (Cémentite) dont les fiches JCPDS respectives sont 00-037-0783, 00-036-1482 et 00-035-0772. La formation d'un oxyde de chrome (Cr_2O_3 JCPDS: 00-038-1479) est révélée.



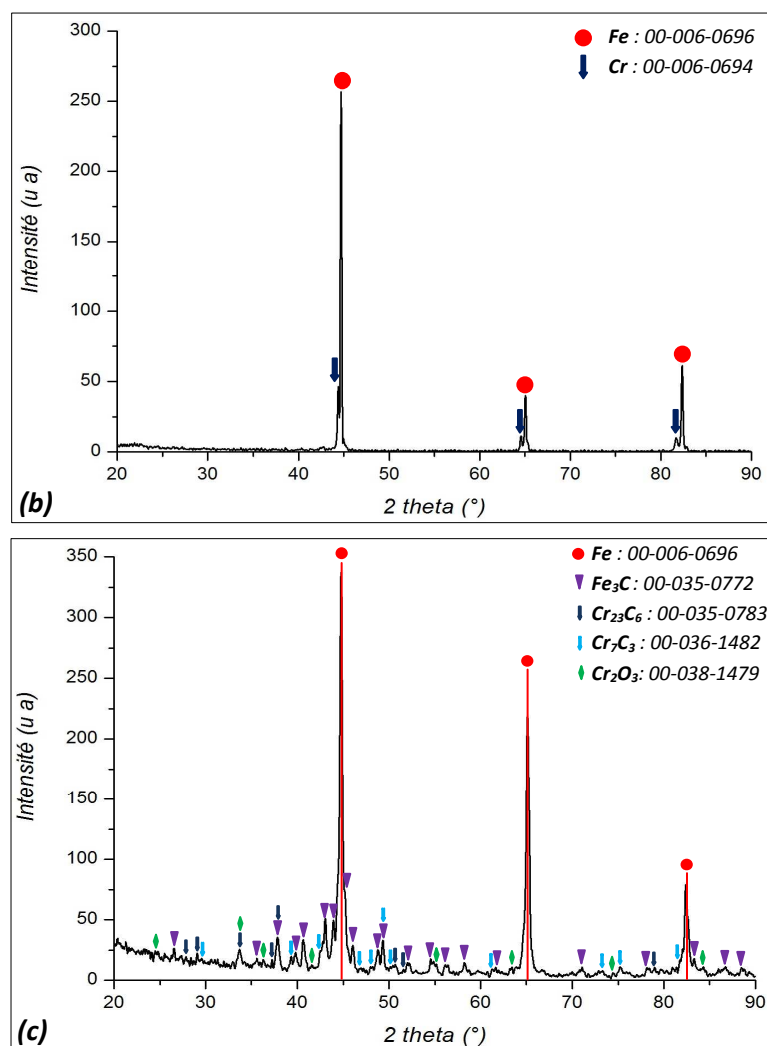


Fig. IV. 49. Diffractogrammes de mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h

- (a) Recuit à 300°C
- (b) Recuit à 500°C
- (c) Recuit à 700°C

Pour mieux voir l'évolution structurale du mélange Fe20%Cr4%C broyé une heure et recuit à 300, 500 et 700°C, une superposition des diffractogrammes obtenus est représentée sur la figure IV.50. En plus des informations obtenues des diffractogrammes représentés individuellement (figure IV. 49), leur superposition nous permet de constater que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la température de recuit.

Sur la figure IV.51 est représentée l'évolution du pic le plus intense du fer en fonction de la température de recuit. Jusqu'à 500°C, nous remarquons que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction diminue et elle augmente en atteignant la température de 700°C. La diminution de la largeur des raies de diffraction est attribuée aux effets conjugués de la taille des cristallites et les taux des microdéformations.

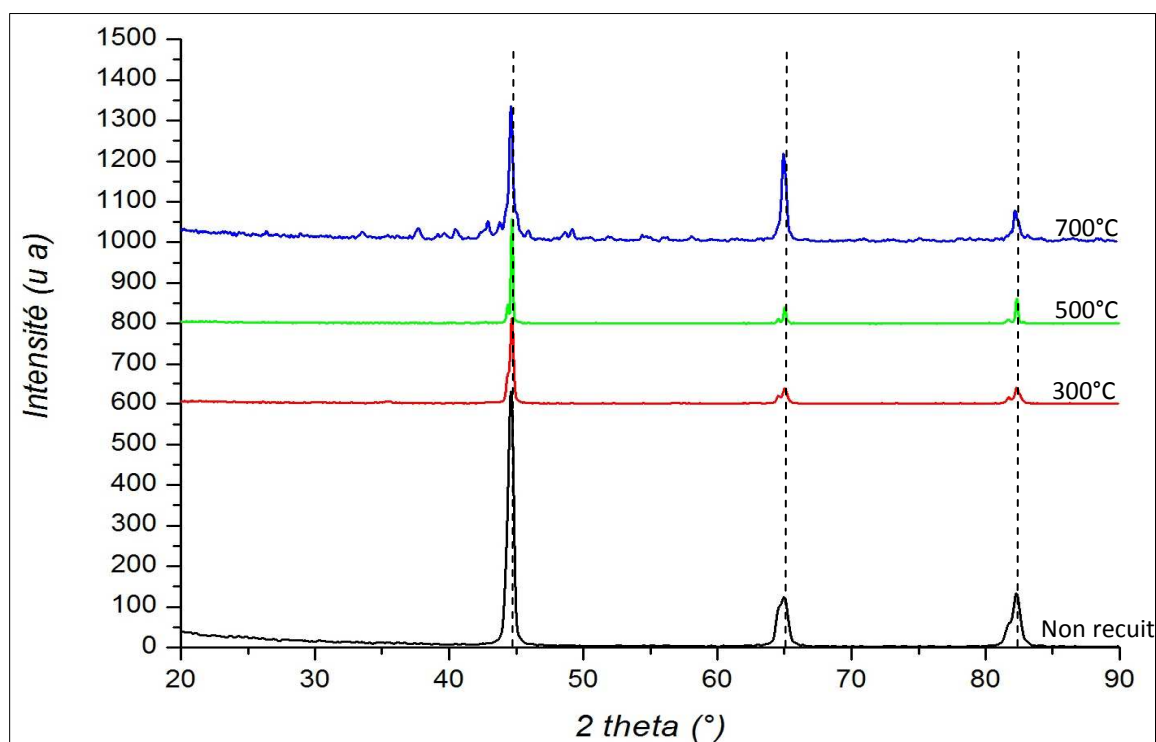


Fig. IV. 50. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C

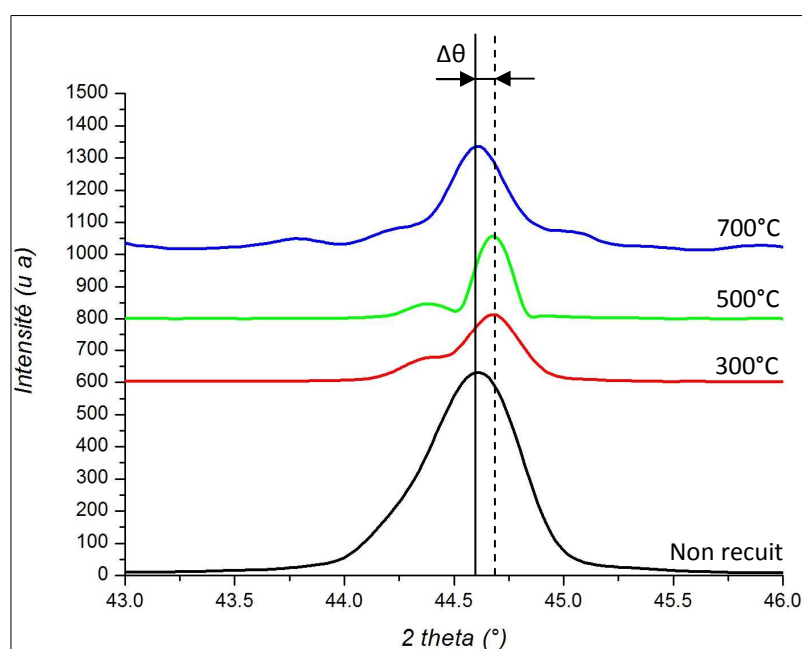


Fig. IV. 51. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C

IV.2.9.1.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations

Pour étudier l'évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la température de recuits, un calcul des tailles des cristallites et des taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr4%C broyé une heure et recuit à 300, 500 et 700°C est effectué en

utilisant la méthode de la largeur intégrale. Les courbes de Williamson-Hall ont été tracées. Sur la figure IV.52 est représenté un exemple de courbe de Williamson –Hall pour le mélange recuit à 300°C.

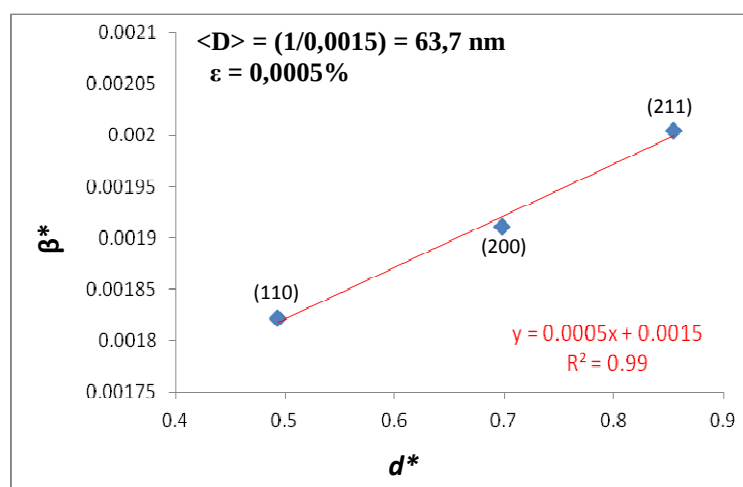


Fig. IV.52. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h et recuit à 300°C.

Les courbes de Williamson-Hall ont été tracées pour le même mélange recuit à 500 et 700°C ce qui nous a permis de calculer la taille moyenne des cristallites et les taux des microdéformations. Les résultats de l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température de recuit sont représentés sur la figure IV.53.

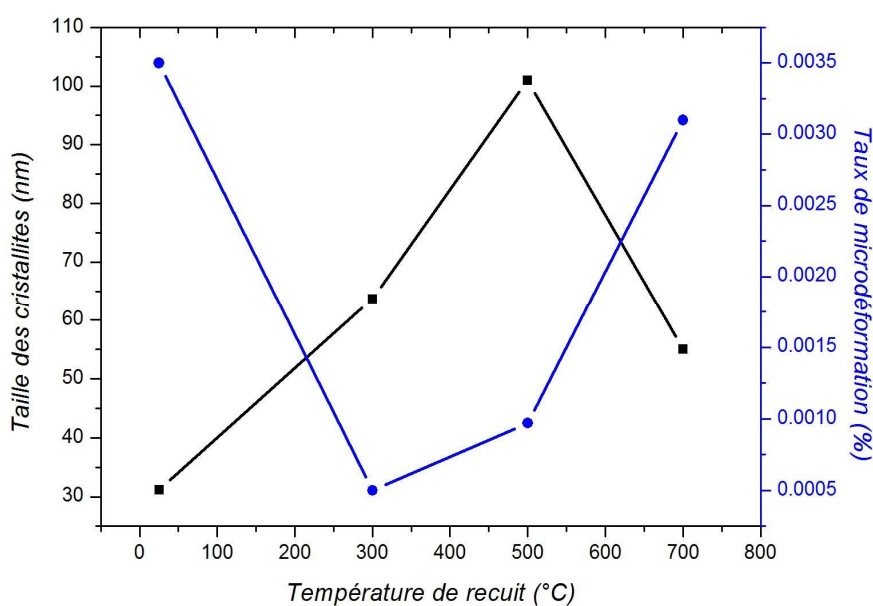


Fig. IV.53. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr4%C broyé 1h en fonction de la température de recuit.

Jusqu'à 500°C la taille moyenne des cristallites augmente en fonction de la température de recuit. En effet, cette taille vaut 31,2 nm pour le mélange non recuit et elle atteint 101 nm à la température de 500°C en passant par 63,7 nm à 300°C. Cette taille chute pour atteindre 55 nm à 700°C. Ce phénomène est également observé dans le cas du mélange Fe20%Cr. Pour le taux des microdéformations on constate que sa valeur chute de 0,0035% pour le mélange non recuit à 0,0005% pour le recuit à 300°C. à partir de cette température, il observe une augmentation et il atteint 0,00097% à 500°C et 0,0031% à 700°C. L'évolution du taux de microdéformations au delà de 500°C est la conséquence d'une dissolution du chrome et de carbone dans le fer favorisée par des coefficients de diffusion plus importants à température relativement élevée.

IV.2.9.1.4. Influence de l'ajout de 4% en masse du graphite sur l'évolution à température de la taille des cristallites

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de 4% en masse du graphite au mélange Fe20%C sur l'évolution de la taille des cristallites à température, nous avons superposé les résultats obtenus pour les deux mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C non recuits et recuits à 300, 500 et 700°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV. 54.

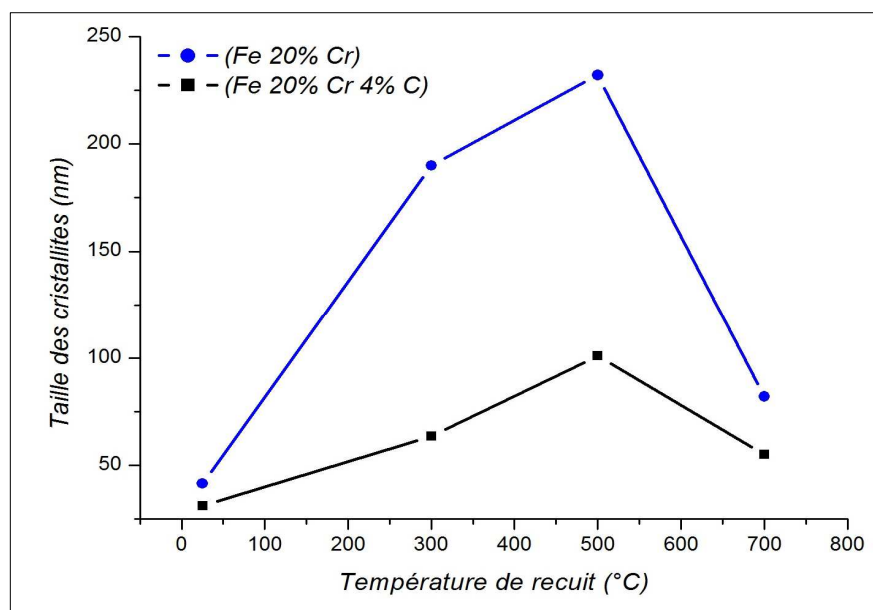


Fig. IV.54. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit pour les deux mélanges Fe20%C et Fe20%Cr4%C broyés 1h.

L'allure des deux courbes est la même. En effet, jusqu'à 500°C on observe une augmentation de la taille des cristallites pour les deux mélanges. Cette taille diminue à partir de 500°C. En revanche la présence du graphite réduit d'avantage la taille des cristallites. Pour chaque température de recuit on constate que le mélange sans graphite est constitué de cristallites de taille supérieure à celles obtenues dans le cas du mélange avec graphite. Cette

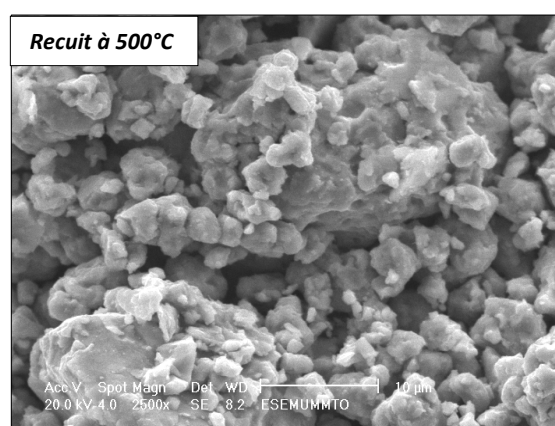
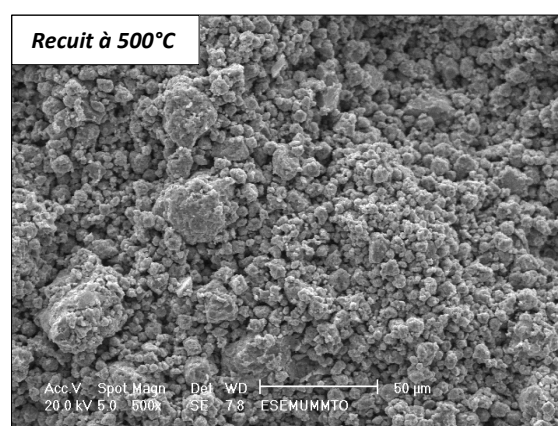
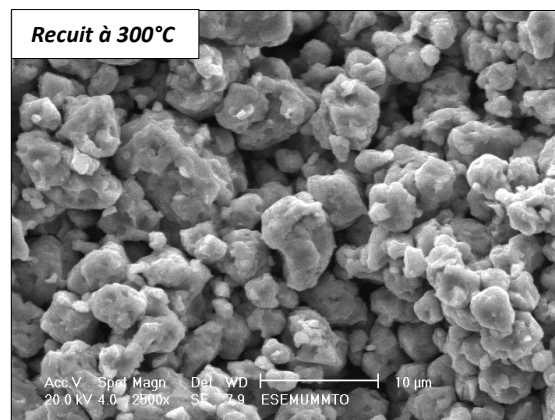
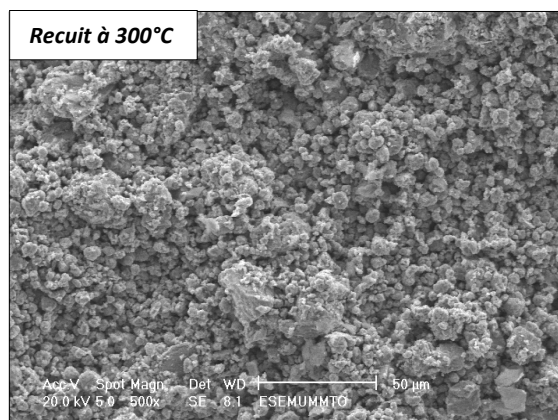
diminution est due au changement structural révélé notamment après recuit à 700°C. En effet, la formation des carbures de chrome et de fer, identifiés par DRX, constitue une barrière de diffusion et contribue ainsi au ralentissement du grossissement des cristallites. En absence du carbone, la dissolution du chrome dans le fer agit probablement dans le même sens avec un effet relativement moins prononcé.

Ce résultat a été remarqué lors de la superposition des évolutions de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges (paragraphe IV.2.7.2.3).

IV.2.9.2. Etude du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50 h et recuit à 300, 500 et 700°C.

IV.2.9.2.1. Etude microstructurale

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr4%C broyé une heure, le même mélange broyé 50 heures, recuit à 300, 500 et 700°C a été analysé par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont portées sur la figure IV. 56.



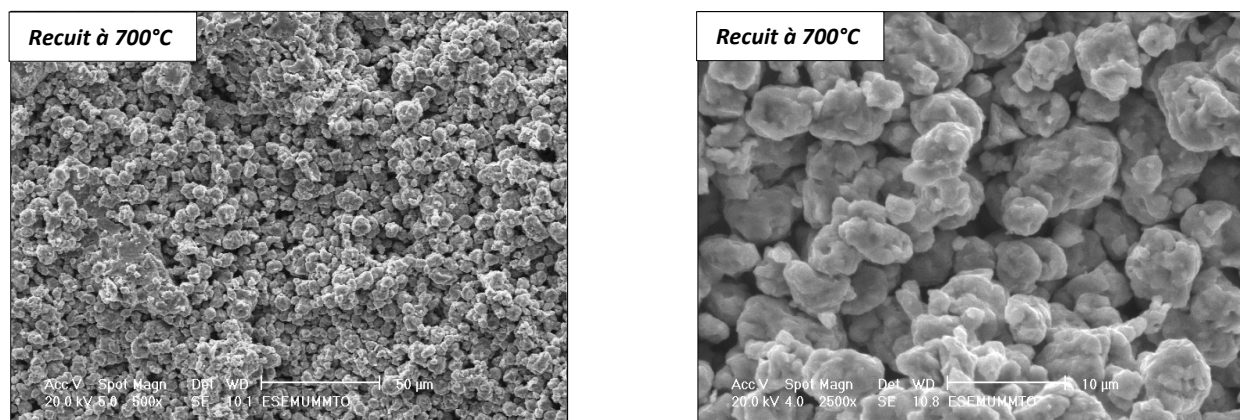


Fig. IV. 56. Micrographies MEB des mélanges broyés 50 heures et recuits à 300, 500 et 700°C

En fonction de la température de recuit, nous constatons que la morphologie des particules qui constituent le mélange $\text{Fe}_{20}\%\text{Cr}_{4}\%\text{C}$ broyé 50 heures a évolué. En effet, les particules ont tendance à se coller les unes aux autres pour former des grosses particules qui prennent du volume avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci est probablement la conséquence de l'accélération de l'interdiffusion des éléments fer, chrome et graphite avec l'augmentation de la température de recuit pour former la solution solide $\text{Fe}(\text{Cr})$ et des carbure de fer et de chrome. Ceci sera confirmé par des analyses par diffraction des rayons X qui seront présentées dans le paragraphe IV.2.9.2.2.

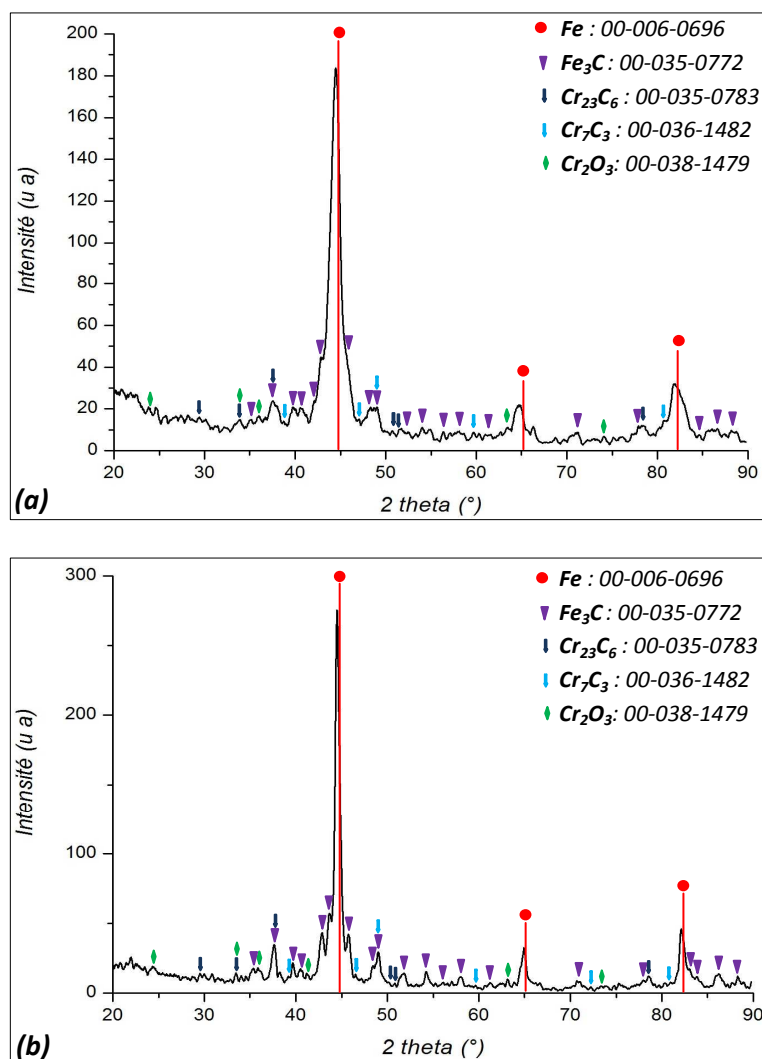
IV.1.9.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Pour suivre l'évolution structurale du mélange $\text{Fe}_{20}\%\text{Cr}_{4}\%\text{C}$ broyé 50 heures en fonction de la température de recuit, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV. 57.

Ces diffractogrammes révèlent les pics de diffraction du fer avec des décalages vers les petits angles. Il est à noter que le diffractogramme obtenu pour le même mélange non recuit (paragraphe IV.2.7.1, figure IV. 39. f) a révélé la formation d'un carbure de fer (Fe_3C JCPDS : 00-035-772) sous l'influence de l'énergie du broyage. En fonction de la température de recuit, on retrouve les pics de diffraction du même carbure avec des intensités plus grandes. Deux carbures de chrome ont été également identifiés, il s'agit de Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 . Des pics d'oxyde de chrome (Cr_2O_3 JCPDS : 00-038-1479) sont mis en évidence pour toutes les températures de recuit. Cet oxyde s'est probablement formé lors de l'opération du broyage, mais en raison de sa faible teneur et son amorphisation il devient indétectable aux rayons X. C'est pour cette raison que l'analyse DRX effectuée sur le même mélange non recuit n'a pas mis en évidence les pics de diffraction de cet oxyde. Sous l'effet de la température de recuit, ce dernier se cristallise et ces pics apparaissent.

La superposition des diffractogrammes obtenus (figure IV. 58) permet de constater très clairement que l'intensité des pics de diffraction correspondants au fer augmente en fonction de la température de recuit contrairement à leurs largeurs à mi-hauteur qui diminuent. Cette représentation permet également de mieux observer l'augmentation des intensités des pics correspondants aux carbures de fer et de chrome en fonction de la température de recuit.

Un agrandissement du pic le plus intense du fer est représenté sur la figure IV. 59. Elle met en évidence, d'une manière très claire, l'évolution de l'intensité, la largeur à mi-hauteur et le décalage de ce pic en fonction de la température de recuit. On constate que le décalage vers les petits angles n'a pas évolué avec l'augmentation de la température de recuit contrairement à la largeur à mi-hauteur qui diminue progressivement et l'intensité du pic qui augmente.



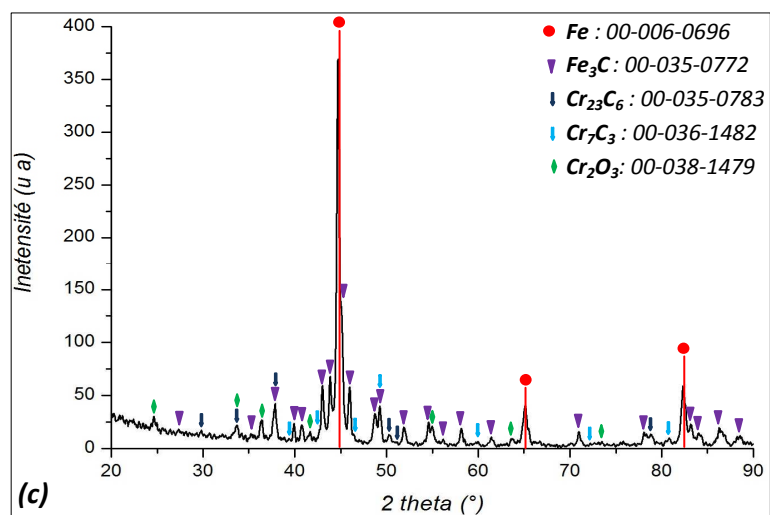


Fig. IV. 57. Diffractogrammes de mélange Fe₂₀%Cr₄%C broyé 50h

- (a) Recuit à 300°C
- (b) Recuit à 500°C
- (c) Recuit à 700°C

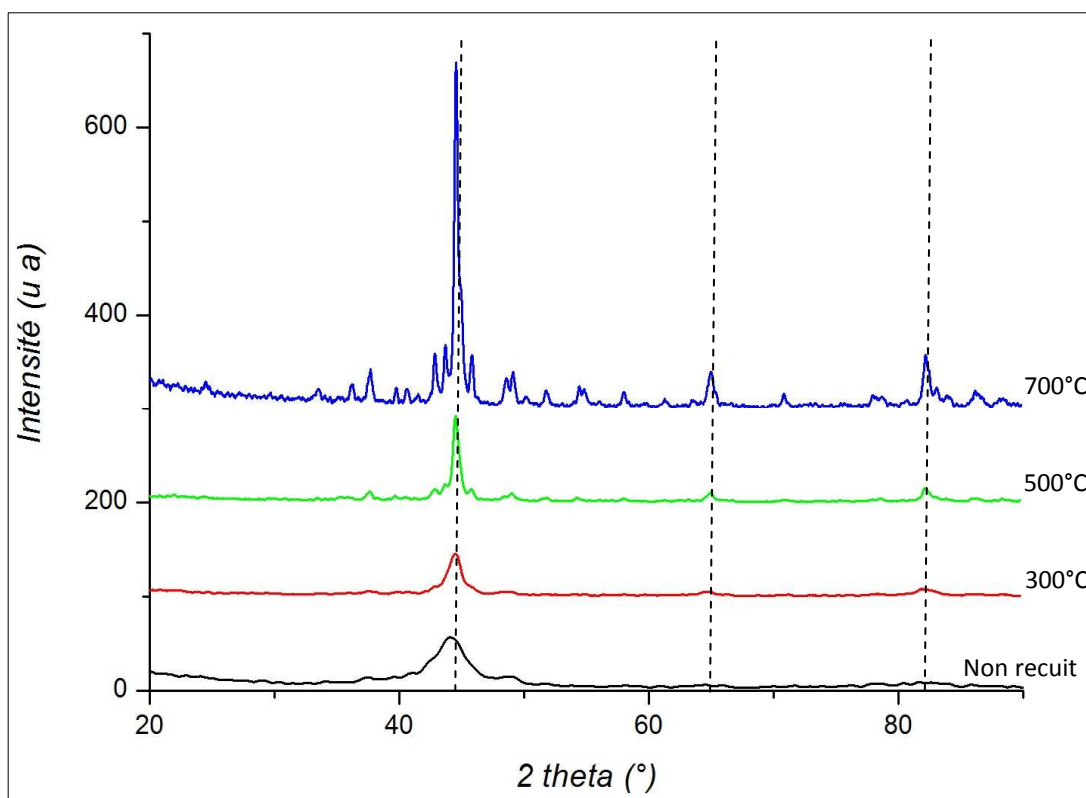


Fig. IV. 58. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe₂₀%Cr₄%C broyé 50h non recuit et recuits à 300, 500 et 700°C

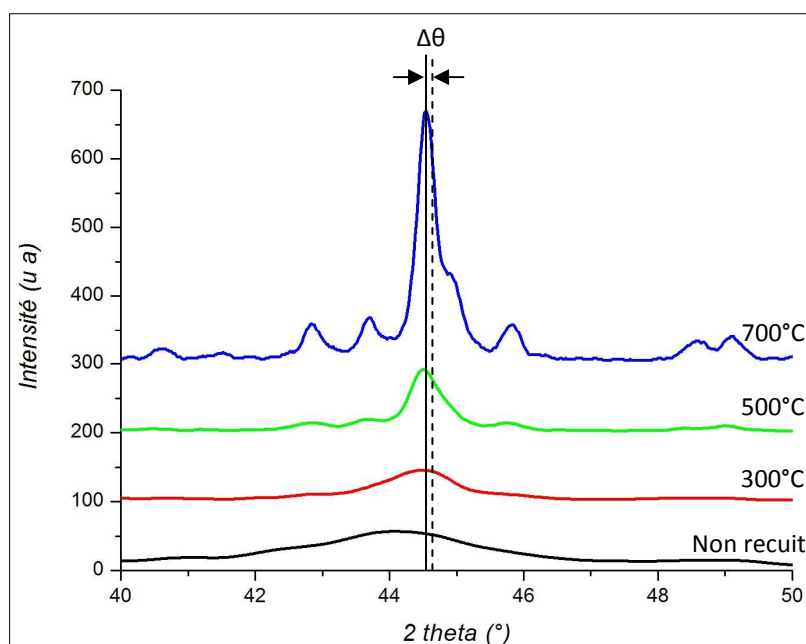


Fig. IV. 59. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h non recuit et recuit à 300, 500 et 700°C

IV.2.9.2.3. Calcul de la taille des cristallites et les taux des microdéformations

Le calcul des tailles des cristallites et des taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr4%C broyé cinquante heure et recuit à 300, 500 et 700°C est effectué. Pour ce faire, les courbes de Williamson-Hall ont été tracées. Sur la figure IV.60 est représenté un exemple de ces courbes pour le mélange recuit à 500°C.

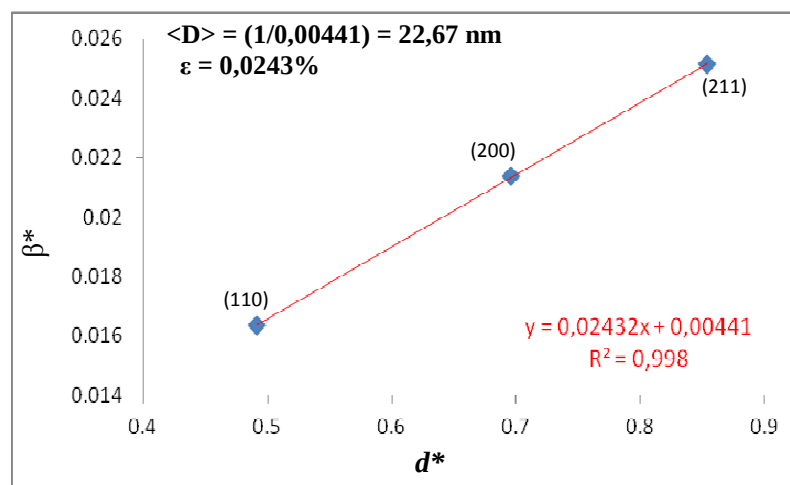


Fig. IV.60. Courbe de Williamson-Hall du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h et recuit à 500°C.

Les tracés des courbes de Williamson-Hall pour le même mélange recuit à 300 et 700°C a permis de remonter aux tailles moyennes des cristallites et aux taux des microdéformations. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV. 61.

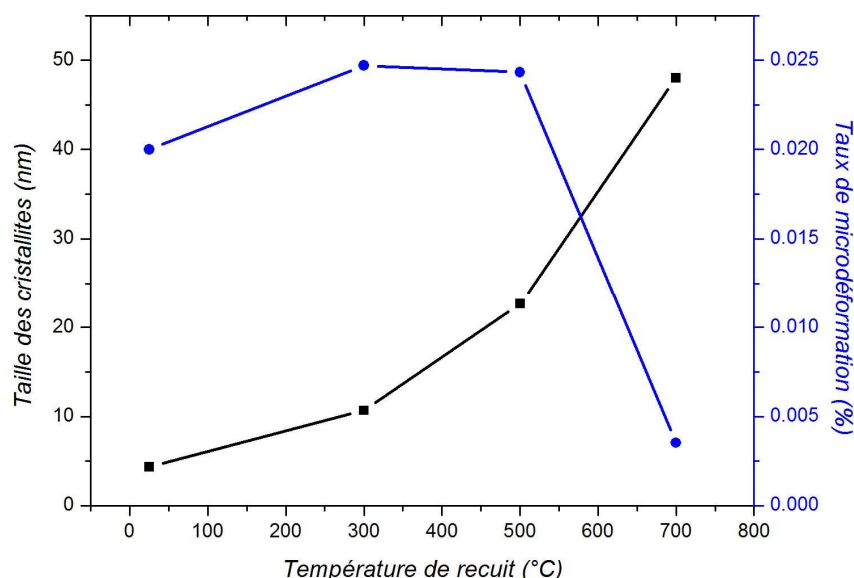


Fig. IV.61. Variation de la taille moyenne des cristallites et du taux des microdéformations du mélange Fe20%Cr4%C broyé 50h en fonction de la température de recuit.

Sur la figure IV. 61 nous constatons que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Cette augmentation peut être divisée en deux parties. En effet de la température ambiante et jusqu'à 500°C elle évolue lentement puisque elle passe de 4,34 nm pour le mélange non recuit à 22,67 nm pour le même mélange recuit à 500°C. À partir de 500°C elle observe une augmentation rapide et elle atteint 48 nm à 700°C. En ce qui concerne le taux de microdéformation, on constate que de la température ambiante à 300°C il observe une légère augmentation où il passe de 0,02% pour le mélange non recuit à 0,0247% pour le recuit à 300°C puis il diminue très lentement pour atteindre la valeur de 0,02432% à 500°C. À partir de cette température il chute brusquement pour valoir 0,00352% à 700°C.

IV.2.9.2.4. Influence de l'ajout de 4% en masse du graphite sur l'évolution à température de la taille des cristallites

Afin étudier l'effet de l'ajout de 4% en masse de graphite sur l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit, la superposition des courbes obtenues pour les mélanges Fe20%Cr et Fe20%Cr4%C broyés cinquante heures est représentée sur la figure IV. 62.

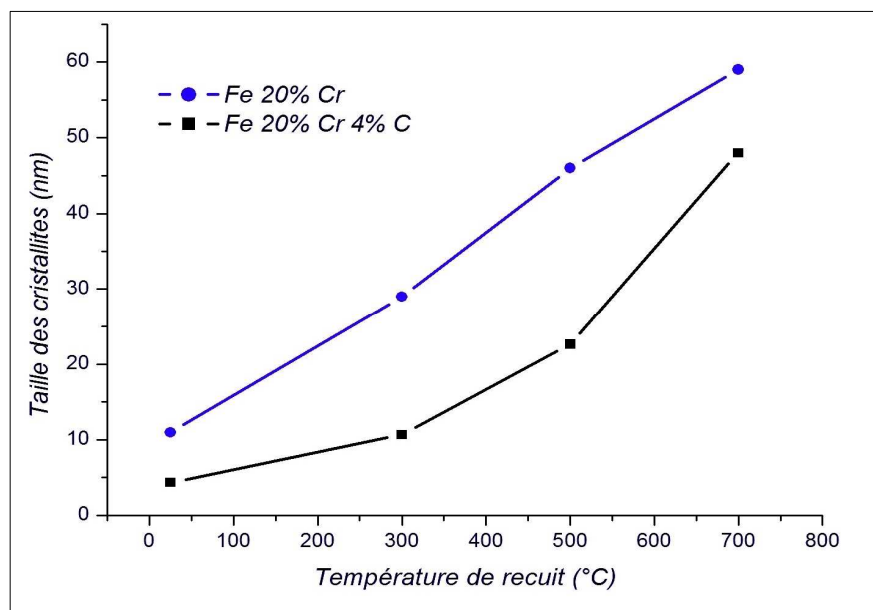


Fig. IV.62. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de recuit pour les deux mélanges Fe20%C et Fe20%Cr4%C broyés 50h.

Sur cette figure nous constatons que la taille moyenne des cristallites augmente différemment. En effet, dans le cas du mélange sans graphite (Fe20%Cr) l'évolution suit une loi linéaire et pour le mélange avec graphite (Fe20%Cr4%C), la taille des cristallites augmente plus lentement avec l'élévation de la température de recuit et jusqu'à 500°C, température à partir de laquelle l'allure de la courbe change de pente pour évoluer rapidement. Toutefois, nous constatons que la présence du graphite réduit d'avantage la taille des cristallites puisque pour chaque température de recuit le mélange avec graphite présente des cristallites de tailles inférieures à celles du mélange sans graphite.

Ceci nous permet de conclure que l'ajout de 4% en masse de graphite avantage la réduction de la taille des cristallites dans le mélange Fe20%Cr et permet sa stabilisation jusqu'à des températures qui avoisinent les 500°C. Cette stabilisation est la conséquence de la formation des carbures de fer et de chrome qui précipitent aux joints de grains et jouent le rôle de barrière de diffusion qui limitent le phénomène de grossissement de grains.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion

Dans le cadre de ce travail de mémoire nous avons pu élaborer par broyage mécanique à haute énergie des nanostructures dans un mélange de poudre de fer et de chrome. Le mélange étudié est constitué de fer et de 20% en masse de chrome. Il a été broyé sous atmosphère d'argon pendant des durées allant d'une heure à cinquante heures en utilisant un broyeur de type Spex 8000M.

L'analyse microstructurale à l'aide du microscope électronique à balayage a permis de suivre l'évolution morphologique des particules qui se traduit par une réduction de leur taille en fonction du temps de broyage. Pour de faibles durées de broyage, des structures lamellaires se forment. Ceci est attribué au phénomène de fracture/soudure qui conduit à un échange permanent de matière entre les particules du mélange. A partir de 6h de broyage la forme des particules est quasi identique avec une formation d'agglomérats.

La granulométrie laser a permis d'enregistrer la distribution des tailles des particules constitutives des mélanges. Cette technique a mis en évidence un taux volumique important de tailles fines dont l'agglutinement explique la présence d'agglomérats de grandes tailles.

La caractérisation des mélanges Fe20%Cr par diffraction des rayons X a montré un décalage des raies de diffraction du fer vers les petits angles. Ceci est attribué à l'augmentation du paramètre de maille due à la formation d'une solution solide de substitution par dissolution des atomes de chrome dans le réseau cristallin du fer.

Une certaine amorphisation du fer sous l'effet de l'énergie du broyage se manifeste par une réduction considérable des intensités des raies de diffraction. En revanche, les largeurs de ces raies subissent un accroissement qui est une conséquence des effets conjugués de la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation des microdéformations accumulées dans le réseau. En effet, la diminution de la taille des domaines cohérents du réseau réduit la cohérence des plans diffractant et provoque ainsi un relâchement de la condition de diffraction de Bragg qui se traduit par un élargissement des raies.

Les analyses ont également révélé la formation de petites quantités d'oxydes après 50 heures de broyage. Une telle durée augmente fortement la réactivité de la poudre qui réagit avec l'oxygène dès le contact avec l'atmosphère à l'ouverture du conteneur.

Le calcul des tailles des cristallites, par la méthode de la largeur intégrale, a montré leur diminution rapide dès les premières heures de broyage mais une tendance à la stabilisation est observée au-delà de 6 heures de broyage. En effet, à partir d'une taille critique des cristallites l'énergie de broyage utilisée devient insuffisante pour les déformer davantage.

L'évolution des cristallites a été de nouveau étudiée à l'issue des traitements de recuits effectués à 300, 500 et 700°C sur le mélange Fe20%Cr. Une augmentation de leur taille se manifeste par une diminution de la largeur des raies de diffraction pour des températures inférieures à 500°C. A 700°C, le chrome se dissout dans le fer et crée des distorsions du réseau ayant une incidence sur la largeur des raies ce qui semble camoufler l'accroissement des cristallites.

Un ajout de 4% en masse de graphite au mélange Fe20%Cr a montré un effet positif sur la formation de la nanostructure par broyage. Il permet également la formation des carbures de fer et de chrome (Fe_3C , Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3) qui améliorent les propriétés mécaniques des mélanges étudiés. Ces carbures participent également au ralentissement de l'accroissement des cristallites au cours du recuit. Ces composés constituent des barrières de diffusion permettant une stabilité de la nanostructure à température.

Ainsi, il s'avère qu'un ajout de graphite en présence d'éléments carburigènes comme le fer et le chrome, favorise la stabilité des nanostructures par ségrégation des carbures aux joints de grains.

La présence du graphite améliore également la réduction de la taille des cristallites au cours du broyage.

Dans la perspective d'apporter une amélioration à ce travail il serait intéressant de :

- Etudier l'influence du pourcentage du graphite sur la stabilisation de la nanostructure dans les mélanges Fe-Cr.
- Etudier l'influence d'ajouts d'autres éléments chimiques (Zirconium, Vanadium, ...) sur la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe-Cr.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. **D. W. C. So, S. R. Seshadri.**
Metal-island-film polarizer, Journ. Opt. Soc. Am. B, 14, p. 2831 (1997).
- [2]. **H. R. Stuart, D. G. Hall.**
Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors, Appl. Phys. Lett, 73, p. 3815 (1998)
- [3]. **A. Akella, T. Honda, A. Y. Liu, L. Hesselink.**
Two photon holographic recording in aluminosilicate glass containing silver particles, Opt. Lett. 22, p. 967 (1997)
- [4]. **W. Ricard, P. Roussignol, C. Flytzanis.**
Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids, Opt. Lett. 10 p. 511 (1985).
- [5]. **C. R. Henry.**
Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters, Appl. Surf. Science, 164, p. 252 (2000).
- [6]. **N. Ibaseta.**
Etude expérimentales et modélisations de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudre nanostructurées, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, p. 11, (2007).
- [7]. **A.H. Cottrell.**
Metal Science and Heat Treatment of Metals, Volume 3, Issue 5-6, p. 219-222, (1961)
- [8]. **M. Faraday, Proc. Roy. Soc. London.**
Experimental relations of gold (and other metals) to light, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Volume 147, p. 145-181. (1957).
- [9]. **J. C. Maxwell Garnett.**
Colours in metal glasses and in metallic films, Philosophical transactions of the Royal Society of London, Serie B 203 p. 385 (1904)
- [10]. **S. Marhaba.**
Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques, thèse de doctorat, Université CLAUDE Bernard - Lyon 1, p. 39, (2008).
- [11]. **S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov.**
Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. Russian Chemical Reviews, p. 489 – 520, (2005).

- [12]. **Y. A. Koksharov.**
Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions in Magnetic Nanoparticles, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, pp 197-254, (2009)
- [13]. **A. Delin, E. Tosatti, R. Weht.**
Magnetism in Atomic-Size Palladium Contacts and Nanowires, Phys. Rev. Lett. 96, 079701, (2006).
- [14]. **R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer, R. L. Whetten.**
Impact-induced cleaving and melting of alkali-halide nanocrystals. Science, p. 879-883. (1991).
- [15]. **A. Aguado, M. F. Jarrold.**
Melting and freezing of metal clusters. Annual Review of Physical Chemistry, 62, (1), p.151-172, (2011).
- [16]. **C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed.**
Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. Chemical Reviews, 105, (4), 1025-1102, (2005)
- [17]. **D. Astruc.**
Transition-metal nanoparticles in catalysis: From historical background to the state-of-the art. In Nanoparticles and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, p.1-48. (2008)
- [18]. **G. Berhault, L. Bisson, C. Thomazeau, C. Verdon, D.Uzio.**
Preparation of nanostructured Pd particles using a seeding synthesis approach - Application to the selective hydrogenation of buta-1,3-diene, Applied Catalysis A: General, 327, (1), p. 32-43, (2007)
- [19]. **M. Murata, M. Mizugaki, T. Ebitani, K. Kaneda.**
Dendritic nanoreactors encapsulating Pd particles for substrate-specific hydrogenation of olefins, nano letters, (2002)
- [20]. **R. P. Doherty, J.-M. Krafft, C. Methivier, S. Casale, H. Remita, C. Louis, C. Thomas.**
On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO₂, Journal of Catalysis 287, p.102-113. (2012)
- [21]. **S. Schauer mann, J. Hoffmann, V. Johánek, J.Hartmann, J. Libuda, H. J.Freund.**
Catalytic activity and poisoning of specific sites on supported metal nanoparticles, Angewandte Chemie International, 41, (14), (2002)
- [22]. **M.H. Chen, Y.X. Jiang, S.R. Chen, R. Huang, J.L. Lin, S.P. Chen.**
Synthesis and durability of highly dispersed platinum nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic properties for ethanol oxidation, The Journal of Physical chemistry C, 114, (44), (2010).

- [23]. **R. W. Siegel.**
Nanostructured Materials -mind over matter-, Elsevier, Volume 3, Issues 1–6, p. 1–182, (1993)
- [24]. **S. Belkassam.**
Propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanométriques, these de doctorat, Université Paul VERLAINE de Metz, p.16-19, (2007)
- [25]. **G. Le Caër, P. Delcroix.**
Caracterisation of nanostructured materials by Mossbauer spectrometry, Nanostructured Materials, 7, p.127-135, (1996)
- [26]. **K.S. Kumar, M.F. Suresh, J.A. Chisholm, P.Wang.**
Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. Acta Mater. 51, p. 387-405, (2003).
- [27]. **T. Mutschele, R. Kirchheim.**
Magnetic properties of nanocrystalline nickel, Scripta Metal., 21, 1101 (1987).
- [28]. **R.W. Siegel.**
Materials Science and Technology, Vol. 15, R. W. Cahn, ed. VCH, Weinheim, p. 583, (1991)
- [29]. **H. Gleiter.**
Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. Acta mater, 48, p. 1-29, (2000).
- [30]. **S. Ranganathan R. Divakar, V.S. Raghunathan.**
Interface structure in nanocrystalline materials. Scripta Mater. 44, p.1169 -1174, (2001).
- [31]. **C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamakasi, Hall-Petch.**
Breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. Scripta Mater. 46, p. 735-740, (2002).
- [32]. **AFFSET.**
Les nanomatériaux. Sécurité au travail, Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement, p. 239, (2008).
- [33]. **G. Schmid.**
Nanoparticules: from theory to application, Wiley-VCH, (2004).
- [34]. **C. E. Cross, J. C. Hemminger, R. M. Penner.**
Physical vapor Deposition of one dimensional nanoparticle arrays on graphite: Seeding the electrodeposition of gold nanowires. Langmuir, 23, (20), (2007).
- [35]. **L. Ovari, A. Berko, N. Balazs, Z. Majzik, J. Kiss.**
Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂ (110) surface studies by STM and LEIS, Langmuir, 26, (3), (2009).

- [36]. **J.S. Benjamin.**
Metall. Trans., 1, 2943-2951, (1970)
- [37]. **D. Carlac'h.**
Etude prospective sur les nanomatériaux, Digitip, (2004).
- [38]. **D. Vion, A. Aassime, A. Cottet, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve, M.H. Devoret.**
Manipulating the quantum state of an electrical circuit, Science, 296, p. 886-889, (2002).
- [39]. **V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Vedrenne, S. Mathur, N.D. Barthelemy, A. Bibes.**
Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states". Nature, 460, p. 81-84, (2009)
- [40]. **J. Pekkanen, K.L. Timonen, J. Ruuskanen, A. Reponen, A. Mirme.**
Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. Environ Res 74, p. 24-33, (1997).
- [41]. **E. Gaffet.**
Nanomatériaux : une revue des définitions, des applications, des effets sanitaires et des moyens à mettre en œuvre pour un développement sécurisé. Nanomaterials Research Group – UMR CNRS 5060, (2012).
- [42]. **S. Galdiano.**
Influence des conditions de broyage sur la distribution des nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre. Thèse de doctora, université paris-7-Denis Diderot, UFR de Physique, pp. 9-21. (2001).
- [43]. **J.S. Benjamin.**
Mechanical Alloying - History and Future Potent, in Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, compiled by J.M. Capus and R.M. German, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 7(Novel Powder Processing). pp.155. (1992)
- [44]. **C.C. Koch, O.B. Calvin, C.G. Mckamey, J. Scarbrough.**
Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. J Appl Phy Lett, ;43:1017, (1983).
- [45]. **G. Lecaer.**
Point de vue sur la mécanosynthèse : contexte et evolution. Ann Chim Sci Mat, 22: 314-349, (1997).
- [46]. **W. Wang.**
Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders". PhD, University of Waikato, New Zealand, (2000).
- [47]. **E. Gutman.**
Mechanochemistry of materials. Cambridge, UK : Cambridge International Sci Pub, (1997).

- [48]. **C. Mochales, H. Benabdeslam, M. Ginebra, A. Terol, J. Planell, P. Boudeville.**
Dry mechanochemical synthesis of hydroxyapatites from DCPD and CaO : influence of instrumental parameters on the reaction kinetics. *Biomaterials*, 25:1151-1158, (2004).
- [49]. **C. Suryanarayama.**
Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci*, 46:1-184, (2001).
- [50]. **C. Suryanarayama.**
Powder metal technologies and applications. *ASM Handbook*, Materials Park, OH: ASM International; 7:80-90, (1998)
- [51]. **K. Shoji, L.G. Austin.**
A model for batch rod milling. *Powder Tech*; 10: 29, (1974).
- [52]. **J.S. Benjamin.**
Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metall Trans*,1:2943, (1970).
- [53]. **P.S. Gilman, J.S. Benjamin.**
Mechanical alloying. *Ann Rev Mater Sci*; 13:279, (1983)
- [54]. **H. Zoz, D. Ernst, H.Weiss, M. Magini, C. Powell.**
Mechanical alloying of Ti-24Al-11Nb(at%) using the simolyer. *Metall*, 50:575, (1996).
- [55]. **L. Lü, M.O. LAI.**
Modeling of the mechanical Alloying process. *J Mater Process Techn.* ;52:539-546, (1995).
- [56]. **T. Roland, D. Retraint, K. Lu, J. Lu.**
Propriétés mécaniques d'un acier inoxydable nanostructuré. 17^{ème} congrès français de mécanique. Troyes, (2005).
- [57]. **P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger.**
les aciers inoxydables, les éditions de physiques, les Ulis cedex A, France, pp. 663, (1990).
- [58]. **N. Bouaoudja.**
Matériaux métalliques, Tome 1, Office des publications universitaires, (1962)
- [59]. **A. Constat, G. Henry, J.C.Charbonier,**
Principes de base des traitements thermiques,thermomécaniques et thermochimiques. Edition PYC, (1992).
- [60]. **M. E. Losi, C. Amrhein, J. Frankenberger.**
Environnemental biochemistry of chromium. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 136. pp 91-100, (1994).
- [61]. **G.Alexceff, K.stain, P. Parter.**
Science and total environment, 86. pp 156-168, (1989).

- [62]. **L. Maximilien.**
Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages Fer-Chrome. Thèse de doctorat. Université paris-Sud 11., pp. 14-16, (2010).
- [63]. **J.O. Andersson, B. Sundman.**
Thermodynamic proprieties of the Cr-Fe system. Calphad, 11 (1) : 83-92, (1987).
- [64]. **S. L. Dudarev, P. M. Derlet.**
A magnetic interatomic potential for molecular dynamics. Journal of physics, Condensed matter, 17 (44): 7097-7118, (2005).
- [65]. **M. Yu. Lavrentieva, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev.**
Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe-Cr alloys. Physical review B, 81 (18): 184202, (2010).
- [66]. **J. M. Joubert.**
Cristal chemistry and calphad modeling of the σ phase. Progress in materials science, 53 (3) : 528-583, (2008).
- [67]. **P. Brajesh, M. Ananda Rao, H. C. Verma.**
Mössbauer spectroscopic studies of Fe-20%Cr ball milled alloy. Hyperfine Interact. 169 :1259-1266, (2006).
- [68]. **R. Daira, B. Boudjema, M. Mordjaoui.**
Elaboration et caractérisation de poudre nanocristalline Fe₅₀Cr₅₀. Revue méditerranéenne des télécommunications. Vol. 1 n°2, (2011).
- [69]. **G. Rajeev, R.K. Singh Raman, C.C. Koch**
Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe-10Cr alloy. Elsevier. Materials Science and Engineering A 494. pp. 253–256, (2008)
- [70]. **R. A. Andrievski**
Review of thermal stability of nanomaterials. J Mater Sci 49:1449–1460, (2014).
- [71]. **S. Mostafa, K. Hasan, C. K. Carl, O. S. Ronald.**
Thermal stability of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Zr additions, Elsevier. Materials Science Engineering A 556. pp 664–670, (2012).
- [72]. **M. Eckert.**
Disputed discovery: The beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, (2011).
- [73]. **L. John**
Diffraction et diffusion centrale des rayons X, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Ed. TECHNIP, P.199, (2001).

[74]. W. Huang

Contribution à l'analyse par diffractometrie X des déformations et des contraintes à l'échelle des grains, Thèse de doctorat, laboratoire d'Ingénierie des Materiaux ENSAM, CER de Paris. p.7, (2007).

[75]. R. Jean-Jacques, G. Alain

Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Edition DUNOD, 3eme édition, P. 76, 77, 79 et 81. (2006).

[76]. S. COSTE

Évolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaboré par sol gel. Thèse de doctorat, université de limoge, p. 46,47,48, (2004).

[77]. R.Guineberitiere

Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès Science Publication, lavoisier, Paris, (2002).

[78]. M. Meier,

Crystallite size measurement using X-ray diffraction university of California, p.1-6, (2004).

[79]. D. Balzar, R. L. Snyder, H. J. Bunge, J. Fiala,

Microstructure analysis from diffraction, International Union of Crystallography, p. 1-44, (1999).

[80]. L. H. Qian, S. C. Wang, Y. H. Zhao, K. Lu,

Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu, Acta Materialia 50, (2002).

[81]. L. G. Patrick

Granulométrie laser. PPH. Mai 2002.

[82]. F.Michel, L.Courard

Apport de la granulometrie laser dans la caracterisation physique des fillers calcaires, (RF)²B, Toulouse, (2006).

[83]. K. Gribble , V. Sarafis , j. Nailon, P. Holford , P. Uwins

Environmental scanning electron microscopy of the surface of normal and vitrified leaves of *Gypsophila paniculata* (Babies Breath) cultured in vitro, Springer-Verlag, (1996).

[84]. G.François, D. Jacky

Petite histoire de la microscopie électronique à balayage. Groupement national de microscopie électronique à balayage et de microanalyse (GNMEBA), (2010).

[85]. F.Maurice

Emission X in microanalyse et microscopie électronique à balayage, Les Ulis, éd. De physique, p.171-217, (1978).

[86]. P.Henri, R.Jacky

Microscope électronique à balayage, Principe et équipement. Technique de l'ingénieur, P. 12, (2006).

[87]. J.Ruste

Interactions Rayonnement-Matière, Ecole d'été ANRT Montpellier, (2001).

[88]. J.Goldstein, D.Newbury

Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis, éd. Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003).

[89]. R. Chater, G. sifi, C. Daoud

Elaboration, caractérisation et comportement à l'oxydation haute température des nanomatériaux $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ obtenus par mecano-synthèse. Revue des sciences et de la technologie N°23, université BADJI Mokhtar, Annaba, p.34, (2011),

[90]. B. Frédéric, G. Eric

Intérêt de l'activation mécanique dans la production de poudres nanostructurées par SHS. Matériaux, p.2, (2002),

[91]. J. M. Loureiro, B. F. O.Costa, L. Caër

Partial amorphization of an α -FeCr alloy by ball-milling, J. Alloys compd – 434-435, 584-586, (2007).

[92]. G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci

Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nuclear instruments, 3, p. 223, (1958).

ANNEXE

Pattern : 00-006-0696		Radiation = 1.540560					Quality : High				
Fe		2th	i	h	k	l					
		44.673	100	1	1	0					
		65.021	20	2	0	0					
		82.333	30	2	1	1					
Iron		98.945	10	2	2	0					
Iron, syn		116.385	12	3	1	0					
Also called: ferrite		137.136	6	2	2	2					
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 55.85									
S.G. : Im3m (229)		Volume [CD] = 23.55									
a = 2.86640		Dx = 7.875									
	Z = 2										
Color: Gray, light gray metallic General comments: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Sample preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, MD, USA., [Moore, G., <i>J. Met.</i>, 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. General comments: γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR₂R_e= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Additional pattern: See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Data collection flag: Ambient.											
Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume IV, page 3 (1955)											
CAS Number: 7439-89-6											
Radiation : CuKa1		Filter : Beta									
Lambda : 1.54050		d-sp : Not given									
SS/FOM : F6=225(0.0044,6)											

Pattern : 00-006-0694		Radiation = 1.540560					Quality : High				
Cr Chromium Chromium, syn		2th	i	h	k	l					
		44.392	100	1	1	0					
		64.581	16	2	0	0					
		81.721	30	2	1	1					
		98.146	18	2	2	0					
		115.259	20	3	1	0					
		135.416	6	2	2	2					
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 52.00									
S.G. : Im3m (229)		Volume [CD] = 23.99									
a = 2.88390		Dx = 7.200									
	Z = 2	I/lcor = 4.41									
Color : Gray metallic Analysis : Spectroscopic analysis: <0.1% Si; 0.01% Cu, Mn, Sn; <0.001% Ag, Fe. Temperature of data collection : Pattern taken at 25 C. Sample preparation : Sample was electro-deposited from purified salts, crushed and acid washed for 10 days. Annealed in hydrogen then helium at 1200 C, cooled 100 C per hour to room temperature in helium atmosphere. Additional pattern : See ICSD 64711 (PDF 85-1335). Data collection flag : Ambient.											
Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume V, page 20 (1955)											
CAS Number: 7440-47-3											
Radiation : CuKa1		Filter : Beta									
Lambda : 1.54050		d-sp : Diffractometer									
SS/FOM : F6=166(0.0060,6)											

Pattern : 00-023-0064

Radiation = 1.540560

Quality : Deleted

C		
Carbon Graphite <i>Also called:</i> plumbago		
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 12.01
S.G. : P63/mmc (194)		Volume [CD] = 35.37
a = 2.46500	Z = 4	Dx = 2.256
c = 6.72100		I/lcor = 2.15

Color: Black
Sample source or locality: Specimen from Ceylon.
General comments: Validated by calculated pattern 25-284.
General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Korea: R₃R%=17.4-6.8, Disp.=Std., VHN₅₀=12-16, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.
Unit cell: Reference reports: a=2.463, c=6.714.
Additional pattern: To replace 1-640.
Deleted and rejected by: Deleted by 41-1487; lower Fn; Bayliss 6/90.
Data collection flag: Ambient.

Ferguson, Berry, Thompson., Mem. Geol. Soc. Am., volume 85, page 23 (1962)

CAS Number: 7782-42-5

Radiation : CuKα	Filter : Beta
Lambda : 1.54180	d-sp : Debye-Scherrer
SS/FOM : F15= 10(0.0650,24)	

2th	i	h	k	l					
26.506	100	0	0	2					
42.401	10	1	0	0					
44.599	50	1	0	1					
50.673	5	1	0	2					
54.651	80	0	0	4					
59.853	10	1	0	3					
77.398	30	1	1	0					
83.392	50	1	1	2					
85.199	5	1	0	5					
86.905	20	0	0	6					
93.910	5	2	0	1					
101.597	40	1	1	4					
132.670	10	0	0	8					
136.611	40	1	1	6					
148.161	5	2	1	1					

Si

Silicon

Silicon, syn

2th	i	h	k	l
28.442	100	1	1	1
47.302	55	2	2	0
56.121	30	3	1	1
69.130	6	4	0	0
76.377	11	3	3	1
88.026	12	4	2	2
94.948	6	5	1	1
106.715	3	4	4	0
114.087	7	5	3	1
127.541	8	6	2	0
136.890	3	5	3	3

Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 28.09
S.G. : Fd3m (227)		Volume [CD] = 160.18
a = 5.43088	Z = 8	Dx = 2.329
		I/lcor = 4.70

Temperature of data collection: Pattern taken at 25(1) C.

Sample source or locality: This sample is NBS Standard Reference Material No. 640.

General comments: Reflections calculated from precision measurement of a₀.

General comments: a₀ uncorrected for refraction.

Additional pattern: To replace 5-565 and 26-1481.

Color: Gray

Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35 (1976)

CAS Number: 7440-21-3

Radiation : CuKa1	Filter : Monochromator crystal
Lambda : 1.54060	d-sp : Diffractometer
SS/FOM : F11=409(0.0021,13)	Internal standard : W

Pattern : 00-038-1479

Radiation = 1.540560

Quality : High

Cr₂O₃ Chromium Oxide Eskolaite, syn Also called: green cinnabar, chrome green	
Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3c (167) a = 4.95876 c = 13.59420	Mol. weight = 151.99 Volume [CD] = 289.49 Dx = 5.231 Z = 6
Sample preparation: Chromium nitrate hydrate, Cr (N O₃)₃ ·9 H₂ O, was heated to 500 C for 4 hours then annealed at 1200 C for 1 day in a chromium crucible. Color: Dark grayish yellow-green Structure: The structure of chromium oxide was determined by Wretblad (1) and later on was redetermined by Saalfeld (2). Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 26.1 C. Additional pattern: To replace 6-504, Swanson et al. (3). Powder data (additional reference): Further literature citations may be found in reference 3. Data collection flag: Ambient.	
McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y., Powder Diffraction, volume 2, page 45 (1987) CAS Number: 1308-38-9	
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30= 76(0.0094,42)	Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : Si

2th	i	h	k	l
24.493	73	0	1	2
33.596	100	1	0	4
36.195	93	1	1	0
39.748	7	0	0	6
41.479	35	1	1	3
44.193	6	2	0	2
50.219	38	0	2	4
54.851	87	1	1	6
57.110	1	2	1	1
58.395	7	1	2	2
63.447	28	2	1	4
65.104	39	3	0	0
72.942	14	1	0	10
73.327	6	1	1	9
76.848	9	2	2	0
79.053	6	3	0	6
80.197	1	2	2	3
82.089	4	3	1	2
84.236	7	0	2	10
85.679	2	0	0	12
86.536	7	1	3	4
90.199	13	2	2	6
93.190	1	0	4	2
95.325	9	2	1	10
96.730	1	1	1	12
97.588	2	4	0	4
104.381	1	2	3	2
106.991	1	2	2	9
108.981	6	3	2	4
110.584	5	4	1	0
114.141	1	4	1	3
118.603	7	1	3	10
120.262	3	3	0	12
121.076	1	2	0	14
125.619	10	4	1	6
132.167	3	4	0	10
134.157	1	2	2	12
135.167	6	1	2	14
135.356	3	0	5	4
137.497	4	3	3	0
149.833	5	3	2	10

Pattern : 00-015-0718

Radiation = 1.540560

Quality : Deleted

 (Cr_2O_3)

Chromium Oxide

<i>2th</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
.873	100	1	1	1
.902	100			
.802	50	2	0	1
.997	50	2	1	1
.775	50			
.778	10			
.823	100	4	2	0
.141	100	3	3	1

Lattice : Tetragonal

Mol. weight = 151.99

S.G. : (0)

Volume [CD] = 463.73

$$a = 9.48000$$
$$Dx = 0.544$$

c = 5.16000

Deleted and rejected by: Deleted.
Data collection flag: Ambient.

Hook et al., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., volume 227, page 145 (1963)

CAS Number: 1308-38-9

Radiation : Cr

Filter : Not specified

Lambda : 2.28970

d-sp : Not given

SS/FOM : F5= 1(0.2760,29)

Pattern : 00-036-1482

Radiation = 1.540560

Quality : High

Cr ₇ C ₃		
Chromium Carbide Also called: heptachromium tricarbide		
Lattice : Orthorhombic S.G. : Pmcm (51)		Mol. weight = 400.00 Volume [CD] = 386.36 Dx = 6.877
a = 7.01490	Z = 4	
b = 12.15300		
c = 4.53200		
a/b = 0.57722		
c/b = 0.37291		
Sample source or locality: The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, WI, USA. Color: Greenish gray Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 24.6 C. Additional pattern: See 11-550. General comments: The structure was determined by Rouault, M., Herpin, P., Fruchart, M., <i>Ann. Chim. (Paris)</i> , 5 461 (1970). Data collection flag: Ambient.		
McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 89 (1986) CAS Number: 12075-40-0		
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30= 23(0.0078,167)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : W

2th	i	h	k	l
29.365	2	0	4	0
39.188	33	1	5	0
39.748	3	0	0	2
42.168	6	0	5	1
42.545	46	1	1	2
44.166	100	1	5	1
44.702	13	0	6	0
46.129	1	3	2	1
47.760	5	2	0	2
49.239	11	3	3	1
50.190	24	2	2	2
51.027	3	1	6	1
52.080	16	2	6	0
53.378	1	3	4	1
57.081	2	3	1	2
60.916	2	0	8	0
61.347	2	3	3	2
64.657	5	0	8	1
65.927	1	0	3	3
67.455	1	1	3	3
69.426	7	2	2	3
70.626	2	2	8	1
70.897	1	1	4	3
75.220	3	1	5	3
78.679	3	5	5	0
79.024	12	3	3	3
80.442	1	5	0	2
80.887	13	2	8	2
82.033	10	5	5	1
82.295	12	5	2	2
82.405	12	3	9	0
84.601	1	1	9	2
85.100	1	4	1	3
85.667	1	0	0	4
85.727	1	3	9	1
86.438	2	3	5	3

Cr₂₃C₆ Chromium Carbide			2th i h k l 14.3951111 27.7361333 28.9921222 33.5904400 36.7231333 37.7172344 41.4602444 44.0961005 48.2652044 50.6242255 51.3871266 54.3812666 56.5502555 57.2966666 62.1181555 62.7841666 70.6202888 73.1442888 75.6521288 77.4886755 78.0941566 80.5132888 82.3644999 87.1571999 90.1546888 91.9563777 94.9421100 97.3191100
---	--	--	--

Pattern : 00-033-0664

Radiation = 1.540560

Quality : High

Fe₂O₃

Iron Oxide
Hematite, syn
Also called: burnt ochre, colcothar, rouge

Lattice : Rhombohedral		Mol. weight = 159.69
S.G. : R-3c (167)		Volume [CD] = 301.93
a = 5.03560	Z = 6	Dx = 5.270
c = 13.74890		Dm = 5.260
		I/lcor = 2.40

Optical data: A=2.94, B=3.22, Sign=-
Melting point: 1350-1360°
Color: Dark reddish brown
Sample source or locality: Sample from Pfizer, Inc., NY, USA, heated at 800 C for 3 days.
Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.
Additional pattern: To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72.
General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R₁R₀=30.2, RR₂R_e=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.
General comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agress well with experimental and calculated patterns.
General comments: Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed.
Common name: Also called: crocus mantis.
Common name: Also called: venetian red.
Common name: Also called: ferrite.
Common name: Also called: indian red.
Common name: Also called: crocus.
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 18, page 37 (1981)

CAS Number: 1309-37-1

Radiation : CuKα1	Filter : Monochromator crystal
Lambda : 1.54060	d-sp : Diffractometer
SS/FOM : F30= 69(0.0111,39)	Internal standard : Ag

2th	i	h	k	l					
24.138	30	0	1	2					
33.152	100	1	0	4					
35.611	70	1	1	0					
39.276	3	0	0	6					
40.854	20	1	1	3					
43.518	3	2	0	2					
49.479	40	0	2	4					
54.089	45	1	1	6					
56.150	1	2	1	1					
57.428	5	1	2	2					
57.589	10	0	1	8					
62.449	30	2	1	4					
63.989	30	3	0	0					
66.026	1	1	2	5					
69.599	3	2	0	8					
71.935	10	1	0	10					
72.260	6	1	1	9					
75.428	8	2	2	0					
77.727	4	3	0	6					
78.758	2	2	2	3					
80.709	5	1	2	8					
82.937	5	0	2	10					
84.913	7	1	3	4					
88.539	7	2	2	6					
91.342	2	0	4	2					
93.712	7	2	1	10					
95.236	1	1	1	12					
95.659	3	4	0	4					
102.282	4	3	1	8					
104.910	1	2	2	9					
106.619	5	3	2	4					
107.021	4	0	1	14					
108.086	5	4	1	0					
111.514	2	4	1	3					
113.590	2	0	4	8					
116.040	5	1	3	10					
117.753	1	3	0	12					
118.692	3	2	0	14					
122.425	6	4	1	6					
125.923	1	2	3	8					
128.752	3	4	0	10					
131.871	5	1	2	14					
133.234	3	3	3	0					
144.448	4	3	2	10					
147.961	4	2	4	4					

Pattern : 00-035-0772

Radiation = 1.540560

Quality : High

Fe ₃ C		
Iron Carbide Cohenite, syn Also called: cementite		
Lattice : Orthorhombic		Mol. weight = 179.55 Volume [CD] = 155.38 Dx = 7.675
S.G. : Pnma (62)		
a = 5.09100	Z = 4	
b = 6.74340		
c = 4.52600		
a/b = 0.75496		
c/b = 0.67117		
Sample source or locality: The sample was obtained from CERAC, Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA. Temperature of data collection: Pattern taken at 22.7 C. Additional pattern: To replace 6-688, 23-1113 and 34-1. Analysis: Spectrographic analysis (wt.%, CERAC, Inc.): Al 0.03; Si, Zn 0.01; Mg, Ni 0.001; Ca, Cu, Ti <0.001. Color: Dark grayish brown Additional pattern: See also 34-1. Additional pattern: See ICSD 16593 and 30256 (PDF 72-1110 and 75-910). Data collection flag: Ambient.		
Hendricks, S., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 74, page 534 (1930) Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 72 (1985) CAS Number: 61027-57-4		
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer
SS/FOM : F30=155(0.0052,37)		Internal standard : Ag

2th	i	h	k	l
26.410	4	0	2	0
29.513	3	1	1	1
35.233	4	2	0	0
37.633	43	1	2	1
37.743	41	2	1	0
39.798	22	0	0	2
40.632	22	2	0	1
42.879	57	2	1	1
43.742	67	1	0	2
44.569	56	2	2	0
44.992	100	0	3	1
45.861	53	1	1	2
48.398	5	0	2	2
48.588	32	1	3	1
49.115	43	2	2	1
51.813	19	1	2	2
54.184	5	2	0	2
54.398	15	2	3	0
56.004	8	2	1	2
57.992	19	3	0	1
58.398	2	2	3	1
59.743	5	3	1	1
60.824	2	1	3	2
61.260	8	2	2	2
61.423	6	1	4	1
64.816	1	3	2	1
66.001	3	1	1	3
66.457	6	2	4	0
69.501	4	2	3	2
70.020	2	2	4	1
70.824	17	1	2	3
72.813	2	2	0	3
73.147	3	0	5	1
75.420	5	3	2	2
75.889	3	0	3	3
77.901	14	4	0	1
78.592	16	1	3	3
79.436	2	4	1	1
80.349	3	2	4	2
80.533	11	2	5	0
83.023	20	3	3	2
83.547	1	3	4	1
83.892	15	2	5	1
85.806	6	0	0	4
85.982	12	1	5	2
86.179	12	3	0	3
86.537	9	0	6	0
87.682	2	3	1	3
88.129	11	4	3	0

Pattern : 00-034-0396		Radiation = 1.540560					Quality : Indexed				
Fe-Cr Iron Chromium Also called: 434-L stainless steel		2th	i	h	k	l					
		44.484	100	1	1	0					
		64.777	20	2	0	0					
		81.983	50	2	1	1					
		98.472	18	2	2	0					
		115.758	30	3	1	0					
		136.196	12	2	2	2					
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 110.69									
S.G. : Im3m (229)		Volume [CD] = 23.79									
a = 2.87600		Dx = 7.727									
	Z = 1	I/lcor = 0.59									
Color: Black Analysis: Spectroscopic analysis (wt.%): Fe 80.10, Cr 11.70, Si 0.59, Mn 0.09, Ag 0.01, Mo 1.39, Ni 0.33, P 0.01, plus trace elements. Data collection flag: Ambient.											
Pfoertsch et al., Penn State Univ., University Park, PA, USA., ICDD Grant-in-Aid (1983)											
Radiation : CuKα		Filter : Monochromator crystal									
Lambda : 1.54180		d-sp : Diffractometer									
SS/FOM : F6= 70(0.0144,6)		External standard : Si									

FeO·Cr₂O₃ Chromium Iron Oxide <i>Also called:</i> chrome steel slag			2th i h k l								
			18.392	50	1	1	1				
			24.032	50	2	1	0				
			30.484	75	2	2	0				
			35.307	100	3	1	1				
			43.472	50	4	0	0				
			47.568	75	3	3	1				
			53.210	50	4	2	2				
			57.166	75	5	1	1				
			60.024	25	5	2	0				
			62.258	75	4	4	0				
			64.677	25	5	3	0				
			69.581	25	6	1	1				
			73.995	50	5	3	3				
			79.077	25	4	4	4				
			82.350	25	5	5	1				
			87.887	50	7	2	2				
			90.995	25	7	3	1				
			105.451	50	7	5	0				
			122.640	25	9	3	0				
			127.731	50	9	3	2				
Lattice : Cubic S.G. : (0) a = 8.34800		Mol. weight = 223.84 Volume [CD] = 581.76 Dx = 0.639									
Deleted and rejected by: Delete: Berry parcel of July 2, 1958. Melting point: 2160 Data collection flag: Ambient.											
Chatterjee, Sidhu., J. Appl. Phys., volume 18, page 520 (1947)											
Radiation : MoKa1 Lambda : 0.70926 SS/FOM : F20= 2(0.1320,80)		Filter : Not specified d-sp : Not given									