

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE 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



Thème

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

Memoire de fin d'études

Présenté et soutenu publiquement le 29 septembre 2016

en vue de l'obtention

du diplôme de *Master Académique en Génie Mécanique*

Option : *Sciences Des Matériaux*

Par

ENTEGHAR Samir

PROMOTION 2015/2016

Remerciements

*Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein du Laboratoire **Elaboration et Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M)** du département de génie mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de monsieur le Professeur **AZEM Saïd** à qui j'exprime ma profonde gratitude.*

*Mes sincères remerciements vont également à toute l'équipe de l'Unité de Recherche en **Matériaux, Procédés et Environnement (URMPE)** de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, où une partie de ce travail a été réalisée.*

*Je remercie vivement Monsieur **NECHICHE Mustapha**, Maitre de conférences au département de génie mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements les plus distingués à monsieur **AMIROUCHE Saïf** ingénieur de laboratoire à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour sa contribution de près à la réalisation de ce travail.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à madame **F.MOHELLEBI**, Maitre assistante A et madame **T. ABERKANE**, Maitre de conférences B au département de génie mécanique pour avoir accepté de juger ce travail et participé au jury de soutenance.*

*Je tiens aussi à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail notamment : M^r **ALLAOUI youcef**, **TAGHROUT Farid** et **MOKRANI hayet**.*

*Je remercie particulièrement M^{lle} **SAHEB Rania** à qui j'exprime toute ma reconnaissance, pour sa disponibilité au quotidien et sur la confiance qu'elle m'a témoignée.*

Enfin, je remercie chaleureusement mes chers parents pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de mon parcours.

S. ENTEGHAR

Dédicaces

Je dédie ce travail,

A mes parents,

A mes frères,

A mes sœurs,

Ainsi qu'à toute ma famille et mes amis.

Sommaire

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

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la métallurgie des poudres

I.1. Introduction.....	5
I.2.Méthodes d'élaboration des poudres.....	6
I.3.Caractéristiques des poudres métalliques.....	9
I.4.Procédés de mise en forme des poudres.....	11
I.4.1.Principaux procédés de compression des poudres.....	11
I.4.2. Etapes de la compression des poudres.....	13
I.5.Le frittage.....	13
I.5.1. Les différents types de frittage.....	15
I.6. Les nanomatériaux.....	17
I.6.1. Introduction.....	17
I.6.2.Définitions.....	17
I.6.3. Les différentes familles de nanomatériaux.....	18
I.6.4. Classification des nanomatériaux.....	19
I.6.5. Champs d'application des nanomatériaux.....	21
I.6.6. Procédés de fabrication des nanomatériaux.....	21
I.6.7. Caractéristiques des nanomatériaux.....	25
a. Propriétés mécaniques et chimiques.....	26
b. Propriétés électriques.....	29
I.6.8. Effets des nanomatériaux sur la santé et sur l'environnement.....	29

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

II.1. Broyage à haute énergie.....	31
II.1.1. Introduction.....	31
II.1.2. Principe du broyage à haute énergie.....	32
II.1.3. Les différents mélanges de poudres.....	33
II.1.4. Les paramètres du broyage.....	34
II.1.5. Les différents types de broyeurs	36
II.2. Etude du système alliage métallique Fe-Cr.....	40
II.3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr.....	42
II.4. Elaboration des matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse.....	44
II.5. Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr.....	44
II.6. Influence de la température de recuits et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-C	45
II.7. Influence de l'ajout d'éléments stabilisant sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr.....	48

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre III : Matières premières et procédures expérimentales

III.1. Matières premières.....	51
III.1.1. Morphologie des particules de départ	52
III.1.2. Analyse DRX des poudres de départ	53
III.2. Procédures d'élaboration.....	55

III.2.1. Le broyage à haute énergie.....	55
III.2.2. Paramètres de broyage.....	56
III.2.3. Procédures de broyage.....	56
III.3. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage.....	58
III.3.1. La compaction uniaxiale à froid.....	58
III.3.2. Frittage.....	59
III.4. Techniques de caractérisation.....	61
III.4.1. La diffraction des rayons X.....	61
III.4.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	61
III.4.1.2. Les différents éléments constitutifs d'un diffractomètre des rayons X.....	62
III.4.1.3. Méthodes d'analyse des profils des raies.....	67
III.4.1.4. Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale.....	68
III.4.1.5. Paramètres influençant sur l'estimation de la taille des cristallites et le taux de microdéformations par diffraction des rayons X (DRX).....	70
III.4.1.6. Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction.....	70
III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations : Mélanges Fe-Cr

IV.1. Caractérisation microstructurale du mélange Fe ₂₀ %Cr.....	76
IV.2. Caractérisation structurale du mélange Fe ₂₀ %Cr par diffraction des rayons X.....	79

IV.2.1. Calcul du paramètre de maille.....	86
IV.2.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et les microdéformations	87
IV.2.3. Calcul de l'angle de diffraction et la largeur intégrale pour chaque pic de l'échantillon étalon	88
IV.2.4. Calcul des paramètres cristallographiques.....	92
IV.3. Traitements de frittage pour le mélange Fe20%Cr.....	94
IV.3.1. Caractérisation structurale et microstructurale du mélange Fe20%Cr broyé 50h et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	94
IV.3.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	94
IV.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	99

**Chapitre V : résultats expérimentaux et interprétations Mélanges
Fe-Cr avec ajouts de C**

V.1. Etude structurale et microstructurale des mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C broyés 50h	101
V.1.1. Analyse par diffraction des rayons des rayons X.....	101
V.1.2. Observations par microscopie électronique à balayage.....	103
V.2. Traitement de frittage pour les mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C.	104
V.2.1. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	104
V.2.1.1. Mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C ...	104
V.2.1.2. Mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C.....	108
V.2.2. étude structurale par diffraction des rayons X (DRX).	111
V.2.2.1. Mélange Fe20%Cr1%C.....	111

V.2.2.1.1. Evolution de la taille des cristallites et taux de microdéformation pour le mélange Fe20%Cr1%C	114
V.2.2.2. Mélange Fe20%Cr2%C.....	116
V.2.2.2.1. Taille des cristallites et taux de microdéformation pour le mélange Fe20%Cr2%C	119
V.3. Influence de l'ajout de 1% et 2% en masse du graphite sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température du frittage.....	121
Conclusion générale.....	123

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de procédé d'atomisation à l'eau.....	8
Figure I.2 : Schéma du four tubulaire.....	8
Figure I.3 : Schéma du principe de la compression à froid.....	11
Figure I.4 : Schéma illustrant les différents chemins de diffusion aux cours de frittage	16
Figure I.5 : Classification des nanomatériaux selon Siegel.....	19
Figure I.6 : Approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	23
Figure I.7 : Schema illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gleiter (1989).....	24
Figure I.8 : Schema illustrant les differents produits obtenus par la technique sol-gel.....	24
Figure I.9 : Schéma illustrant le principe de la mécanosynthèse.....	25
Figure I.10 : Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la taille moyenne des grains d'un matériau polycristallin.....	27
Figure II.1 : Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures.....	32
Figure II.2 : Schéma d'un broyeur à attrition.....	38
Figure II.3 : Exemple de broyeurs vibrant.....	39
Figure II.4 : Exemple de broyeurs planétaires P5 (a) et MiniMill 2.....	40
Figure II.5 : Diagramme de phase binaire Fe-Cr.....	43
Figure II.6 : Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr.....	45

Figure II.7 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant différentes durées.....	46
Figure II.8 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120mn	46
Figure II.9 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 700°C pendant 5, 30 et 60mn.....	47
Figure II.10 : Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120 mn.....	48
Figure II.11 : Evolution de la taille des cristallites et la microdureté Vickers en fonction de la température de recuit pour les différentes compositions du mélange Fe-14Cr-Hf/Zr.....	49
Figure III.1 : Micrographies MEB des poudres initiales : (a) Cr, (b) Fe, (c, d) C.....	53
Figure III.2 :Diffractogrammes des poudres initiales : (a) Cr, (b) Fe, (c) C.....	54
Figure III.3 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire à bille.....	56
Figure III.4 : Dispositif de mise sous argon.....	58
Figure III.5 : Photographie de la presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons.....	59
Figure III.6 : Schéma du four de frittage.....	60
Figure III.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k, l.....	62
Figure III.8 : Schéma illustrant le principe de la production des rayons X.....	63
Figure III.9 . Différents types de configuration : (a) configuration θ -2 θ , (b) configuration θ - θ	64

Figure III.10. Schéma illustrant le principe d'un détecteur de rayons X à scintillation.....	65
Figure III.11. Schéma illustrant le principe d'un détecteur semi-conducteur.....	66
Figure III.12. Photographie du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance.....	67
Figure III.13. Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale.....	68
Figure III.14. Schéma illustrant les différents effets contribuant à l'élargissement des raies de diffraction.....	70
Figure III.15. Schéma illustrant l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	74
Figure III.16. Photographie du MEB Philips ESEM XL 30.....	75
Figure IV.1 : Micrographie MEB du mélange Fe20%Cr non broyé (a) et broyé 1h(b), 3h(c), 6h(d), 10h(e), 15h(f)	77
Figure IV.1 (suite). Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr broyé 20h(g), 30h(h), 40h(i), 50h(j).....	78
Figure IV.2 : Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (a) non broyé, (b) broyé 1h, (c) broyé 3h, (d) broyé 6h, (e) broyé 10h	80
Figure IV.2 (suite). Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (f) broyé 15h, (g) broyé 20h, (h) broyé 30h, (i) broyé 40h, (j) broyé 50h.....	81
Figure IV.3 : Superposition de tout les diffractogrammes du mélange Fe20%Cr.....	82
Figure IV.4 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.....	83
Figure IV.5 : Déconvolutions et micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) du mélange Fe20%Cr broyé 1h (a et a'), 3h (b et b'), 6h(c et c') respectivement.....	84

Figure IV.5 (suite) : Déconvolution de pic de diffraction du mélange Fe20%Cr broyé 10h.....	85
Figure IV.6 : Evolution du paramètre de maille du fer en fonction de temps de broyage.....	87
Figure IV.7 : Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicone).....	88
Figure IV.8 : Évolution de la largeur intégrale carrée en fonction de $\tan \theta$	89
Figure IV.9 : Evolution de la largeur intégrale instrumentale en fonction de l'angle de diffraction.....	90
Figure IV.10 : Représentation de la droite de Williamson-Hall pour le mélange Fe20%Cr broyé 6h.....	91
Figure IV.11 : Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe 20%Cr en fonction du temps de broyage.....	93
Figure IV.12 : Diffractogramme du mélange Fe20%Cr broyé 50h fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b).1200°C ; (c).1300°C.....	95
Figure IV.13 : Superposition des diffractogramme du mélange Fe20%Cr en fonction des températures de frittage.....	96
Figure IV.14 : Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 50h non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	97
Figure IV.15 : Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformations en fonction de la température de frittage.....	98
Figure IV.16 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr broyé 50h et fritté à 1100°C, 1200°C et 1300°C respectivement.....	99
Figure V.1 : Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe20%Cr, Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C.....	102
Figure V.2 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C: (a)Non broyé, (b, c) Broyé 50h.....	103

Figure V.3 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1100°C.....	106
Figure V.4 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1200°C.....	107
Figure V.5 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1 300°C....	108
Figure V.6 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1100°C.....	109
Figure V.7 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1200°C.....	110
Figure V.8 : Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1300°C.....	111
Figure V.9 : Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h et fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b).1200°C ; (c).1300°C.....	113
Figure V.10 : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	113
Figure V.11 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer pour le mélange Fe20%Cr1% broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	114
Figure V.12 : Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr1%C en fonction de la température du frittage.....	115
Figure V.13 : Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h et fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b).1200°C ; (c).1300°C.....	117
Figure V.14 : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	118
Figure V.15 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer pour le mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....	119
Figure V.16 . Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr2%C en fonction de la température du frittage.....	120
Figure V.17 . Influence du pourcentage massique du graphite sur l'évolution de la taille des cristallites à température.....	121

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Domaines d'applications des nanomatériaux selon leurs types.....	22
Tableau II.1 : principales propriétés du fer et du chrome.....	42
Tableau III.1 : Données relatives aux poudres de Fe et de Cr utilisées.....	51
Tableau III.2 : Paramètres du broyage.....	56
Tableau IV.1 : Valeurs de θ , d_{hkl} , et a en fonction du temps de broyage pour le pic le plus intense (110) du fer.....	86
Tableau IV.2 : Angle et largeur intégrale pour chaque pic de diffraction de l'échantillon étalon.....	89
Tableau IV.3 : Largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffractions.....	90
Tableau IV.4 : Paramètres cristallographiques correspondant à chaque pic de diffraction du mélange Fe20%Cr broyé 6h.....	92
Tableau IV.5 : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes durées de broyage.....	93
Tableau IV.6 : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes températures de frittage.....	97
Tableau V.1 : Valeurs de la taille des cristallites et du taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr1%C.....	114
Tableau V.2. Valeurs de la taille des cristallites et taux de microdéformations pour le mélange Fe20%Cr2%C.....	119

Introduction générale

Introduction générale

La métallurgie des poudres est un ensemble de procédés technologique permettant non seulement la fabrication de pièces mécaniques destinés à différents secteurs d'activité mais aussi un moyen efficace pour la synthèse de nouveau matériaux exigés par l'industrie de pointe, tel que le nucléaire, l'aérospatiale et l'automobile.

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation, menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ce qui a suscité le développement des nanomatériaux et les différentes techniques de leurs élaborations.

Les nanomatériaux ou bien les matériaux nanostructurés sont des matériaux solides constitués partiellement ou totalement de nano-objets dont leurs taille varie suivant un spectre de dimension nanométrique allant de 1nm jusqu'à 100nm. Ils contiennent une fraction volumique très importante de joints de grains. Grâce à cette particularité, les nanomatériaux acquièrent de nouvelles propriétés, souvent inédites, et différentes de celle des matériaux ayant une taille de grain conventionnelle. Ces matériaux peuvent se présenter sous plusieurs formes : nanoparticules ou clusters d'atomes, multicouches, couches simples nanostructurées et matériaux nanocristallins ou nanostructurés tridimensionnels.

L'élaboration des nanomatériaux repose sur deux approches, approche ascendante (*botton-up*) et approche descendante. L'approche ascendante consiste à construire des structures atome par atome ou molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Parmi les techniques utilisant cette approche, on peut citer les procédés physiques (ablation laser, dépôt épitaxie, PVD, pulvérisation

cathodique) et les procédés chimiques (sol-gel, la méthode hydrothermale, CVD). L'approche descendante consiste à élaborer des nanomatériaux à l'aide des différentes techniques de miniaturisation adaptées. Citons à titre d'exemple la consolidation et la densification de poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie. C'est ce dernier volet que nous avons choisi de mettre en œuvre pour la synthèse d'un matériau nanostructuré à base du fer et du chrome.

Le broyage à haute énergie est défini comme étant un procédé de synthèse de poudres nanostructurés à partir d'un mélange de poudre de différents constituants. L'opération de broyage se déroule généralement à sec dans un broyeur à haute énergie équipé d'un conteneur contenant de la poudre et de billes. Suite au mouvement relatif des billes, les particules de poudre s'entrechoquent entre elles et avec les parois de conteneur conduisant à un affinement de celles-ci et l'obtention de poudres nanométriques souvent homogènes.

L'étude de la stabilité des nanomatériaux à haute température a fait l'objet d'un véritable défi pour la communauté scientifique travaillant dans ce domaine. Afin de minimiser le phénomène du grossissement de grains au cours du frittage, des petite quantités d'éléments chimiques seront donc rajoutées aux mélanges initiaux et ce dans le but de permettre la formation des oxydes, des intermétalliques ainsi que des carbures connus depuis longtemps pour leur stabilité à haute température. La précipitation intergranulaire de ces éléments dans des matrices solides pourrait contribuer en partie au ralentissement du grossissement des grains et en d'autre part à leurs stabilités.

Notre travail de mémoire porte sur l'élaboration du mélange de poudre fer-chrome (Fe20%Cr) par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire de type MiniMill II. L'opération du broyage se déroulera sous atmosphère contrôlée d'argon suivant plusieurs durées de broyage (1h, 3h, 6h, 10h, 15h, 20h, 30h, 40h, 50h). Dans le but d'étudier la stabilité de la nanostructure à température, nous

avons choisi de prélever des échantillons du mélange Fe20%Cr broyé à 50h et les fritter à 1100°C, 1200°C et 1300°C respectivement.

L'effet du pourcentage massique du graphite (x %C) sur les propriétés structurale et microstructurale des échantillons élaborés pour une durée de broyage égale à 50h et pour des températures de frittage de 1100°C, 1200°C, et 1300°C sera étudié.

Afin de caractériser les différents mélanges ainsi élaborés, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation : diffraction des rayons X et les techniques associées pour le calcul de la taille des cristallites et du taux de microdéformations pour une étude structurale ainsi que par microscopie électronique à balayage pour une étude microstructurale.

Ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant en premier lieu des généralités sur la métallurgie des poudres à savoir les méthodes d'élaboration, de mise en forme et de densification, et en second lieu un aspect globale sur les nanomatériaux, à savoir leurs classifications, leurs méthodes d'élaborations, leurs champs d'application et leurs propriétés mécaniques, chimiques et physiques. Ce chapitre se termine par une représentation des effets des nanomatériaux sur la santé et sur l'environnement.
- Le deuxième chapitre décrit la technique d'élaboration que nous avons adoptée au cours de notre étude (mécanosynthèse), un aperçu général sur le système (Fe-Cr) suivi d'un résumé de l'état de l'art sur la synthèse des nanomatériaux à base du fer et du chrome et l'étude de leurs stabilités à température.
- Le troisième chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisé dans notre travail à savoir la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à

balayage. Ce chapitre comporte aussi la description de la méthode de la largeur intégrale utilisé dans l'ensemble de notre étude pour le calcul de la taille moyenne des cristallites ainsi que les taux de microdéformations.

- Le quatrième chapitre quant à lui, regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

- Le cinquième chapitre est consacré à la deuxième partie des résultats expérimentaux qui a pour objet l'étude de l'influence de l'ajout du graphite sur l'évolution structurale et microstructurale et la stabilité du mélange Fe20%Cr à température.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail et les résultats obtenus.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur la métallurgie des poudres

Chapitre I

Généralités sur la métallurgie des poudres

I. 1. Introduction

La métallurgie des poudres (MdP) est un ensemble de procédés technologiques permettant la réalisation de pièces de formes souhaitées en partant de poudres métalliques, céramiques ou composites. Contrairement aux autres procédés classiques basés sur la solidification d'un métal ou alliage fondu pendant ou après les opérations de mise en forme, la métallurgie des poudres permet de se passer de l'étape de fusion du métal puisque les particules de poudres sont « soudées » les unes aux autres pendant un traitement thermique, appelé frittage, réalisé à une température inférieure au point de fusion d'au moins l'un des constituants [1].

L'intérêt porté sur les techniques d'élaboration par métallurgie des poudres réside essentiellement dans la possibilité de réalisation de pièces en métaux réfractaires et en céramiques (hautes températures de fusion) ; pièces poreuses ou non, de géométries complexes et de grandes précisions dimensionnelles, difficiles à obtenir par les autres procédés de mise en forme des matériaux ainsi que l'importante économie des matières premières (moins de 2% de pertes) et d'énergie (l'élaboration par MdP est souvent 20 fois moins onéreuse que par les autres procédés).[2].

Les différents modes de fabrication mis en œuvre en MdP permettent aussi de synthétiser de nouveaux matériaux tels que des céramiques et composites ayant des propriétés mécaniques, physiques et chimiques très intéressantes et pouvant être contrôlées grâce à de nombreuses possibilités de combinaison des paramètres d'élaboration (nature des constituants, leurs propriétés à l'état pulvérulent, proportions des mélanges, paramètres de frittage, etc) [1].

I. 2. Méthodes d'élaboration des poudres

Les poudres métalliques ou céramiques, matières premières utilisées dans la fabrication des matériaux par MdP, sont produites par diverses méthodes qu'on peut classer selon la nature du procédé mis en œuvre : méthodes mécaniques, méthodes physiques et méthodes chimiques.

a. Les méthodes mécaniques :

Les méthodes mécaniques permettent l'obtention de toutes sortes de poudres élémentaires : fer, cuivre, nickel, chrome, cobalt, etc ainsi que de mélanges très homogènes de poudres de natures différentes. Les principaux avantages de ces méthodes sont liés aux rendements. Le principal inconvénient de ces méthodes est la contamination. Pour éviter ceci, on utilise un jet gazeux à grande vitesse [3].

Les méthodes dites mécaniques rassemblent principalement deux techniques :

- Le broyage mécanique

Le broyage mécanique est la technique la plus ancienne adoptée par l'homme dans le but de réduire la taille de grosses particules en poudre fine. Cette méthode se base sur la fragmentation d'un matériau solide à sec ou en milieu humide sous l'effet de chocs répétés. Cette technique est très utilisée pour la synthèse des poudres métalliques composites [2]. Les particules obtenues sont généralement de formes irrégulières et de dimensions pouvant atteindre quelques dixièmes de micromètres [3].

- La mécanosynthèse

Le broyage à haute énergie est la fragmentation de particules mises dans un conteneur étanche contenant des billes en acier très dur ou en céramique. La fragmentation des particules résulte des efforts mécaniques élevés qu'elles subissent suite aux collisions intenses et répétées à grande fréquence entre les

billes et entre ces dernières et la paroi du conteneur. Les déformations plastiques sont suivies de ruptures (fractures) et soudures entre les particules et aboutissent à la formation d'un mélange des différents constituants mis en jeu [4]. La réduction continue de la taille des particules et/ou des domaines monophasés fait que cette technique permet l'obtention de poudres nanostructurées, stables ou métastables [5]. L'énergie de broyage, dont une partie se traduit par un échauffement du milieu, fait amorcer une réaction chimique entre les constituants et mis en jeu et produit une poudre de nature chimique nouvelle.

Les méthodes physiques

- L'atomisation

La méthode d'atomisation consiste à laisser couler un métal liquide (ou un alliage) à travers un trou de façon à obtenir un filet fin de liquide dans une enceinte sous atmosphère neutre. Le filet de métal liquide sera pulvérisé en fines gouttelettes au moyen d'un gaz sous haute pression ou d'un jet d'eau à grande vitesse comme illustré sur la figure I.1 ci-dessous. Les gouttelettes se cristallisent dans la zone froide de l'enceinte et tombent sous forme de particules de granulométrie différente et de morphologie irrégulière ou sphérique. Parmi les paramètres influant sur la taille et la forme des particules, on peut citer le temps de sphéroïdisation, le temps de solidification ainsi que la hauteur et le temps de vol des particules avant leur impact avec les parois de la chambre [3]. Cette technique est très utilisée pour la fabrication de grandes quantités de poudre et à faible coût [6].

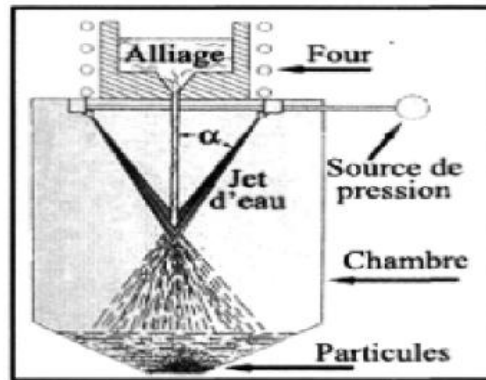


Figure I.1. Schéma de procédé d'atomisation à l'eau [6].

c. Les méthodes chimiques

- Réduction des oxydes

Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie pour la fabrication de grande quantité de poudres. Comme l'illustre la figure I.2, le principe de cette opération consiste à laisser circuler un gaz réducteur dans un four tubulaire continu contre le courant de déplacement de la poudre d'oxyde.

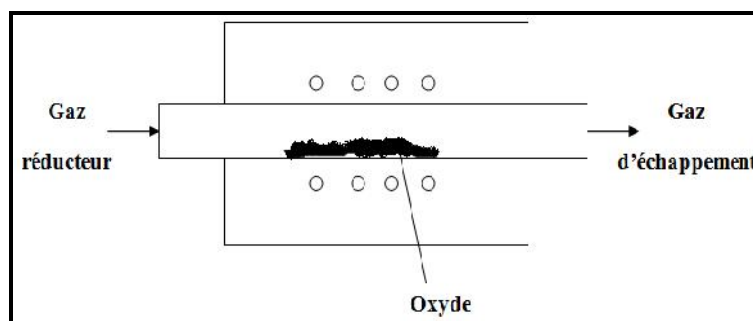
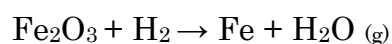


Figure I.2. Schéma du four tubulaire.

A titre l'exemple, une poudre de fer pur peut être obtenue par réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène selon la réaction :



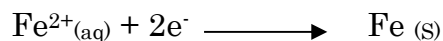
Le processus débute par une opération de broyage dont le but est de réduire l'oxyde en une poudre très fine ; ceci afin de maximiser la surface spécifique (surface réactive) de cette poudre et faciliter la réaction de réduction. Cette

dernière est ensuite enclenchée à chaud à l'aide de gaz réducteurs tels que l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Cette technique permet d'élaborer plusieurs types de poudres élémentaires (cuivre, cobalt, tungstène, fer ...).

Dans le cas de la réduction d'un oxyde en phase liquide, l'hydrométallurgie permet d'obtenir des poudres métalliques par précipitation et cela par la mise en solution et la réduction des sels métalliques par des gaz [7].

L'électrolyse est l'obtention d'un dépôt métallique à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques et cela dans le but de permettre à leurs ions d'être libre de se déplacer dans la cellule électrolytique. L'apport d'électrons est assuré par un circuit extérieur, permet à la réaction de réduction de se produire à la cathode entraînant la formation d'un dépôt à sa surface.

A titre d'exemple, l'obtention d'un dépôt de poudre de fer par électrolyse d'une solution du chlorure ferreux FeCl_2 se fait selon la réaction de réduction suivante :



I. 3. Caractéristiques des poudres métalliques

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

La distribution de taille de particules, c'est-à-dire la répartition granulométrique, influe sur l'écoulement de la poudre, les échanges de chaleur avec le milieu environnant, sa réactivité chimique, la porosité dans le matériau final élaboré à partir de cette poudre. La répartition granulométrique de la poudre renseigne aussi sur son comportement lors du processus de frittage. Ainsi, pour une poudre de nature chimique donnée, le frittage d'une poudre fine nécessite moins de temps que pour une poudre grossière. Pour une même durée de frittage, la température de traitement est moindre dans le cas d'une poudre fine. Ces deux résultats s'expliquent par le fait qu'une poudre fine présente une surface spécifique élevée qui fait que les surfaces d'échange de matière

deviennent importantes, donc les forces motrices de frittage (en surface) favorisées [7].

Parmi les techniques permettant de déterminer la répartition granulométrique d'une poudre, on peut citer la méthode de tamisage, la diffraction laser et la méthode d'adsorption de gaz (BET) ; cette dernière étant très utilisée pour déterminer, en outre, la surface spécifique des poudres.

Comme cité précédemment, la morphologie des particules est liée au mode d'élaboration de la poudre. Lors de l'élaboration, les particules ont tendance à s'agglomérer et former des groupements faiblement liés (agglomérats) ou fortement liés (agrégats). Suite à ces agglomérations les particules se manifestent d'une manière différentielle lors du processus de frittage conduisant à des retraits volumique plus ou moins variés ; ce qui influe considérablement sur l'étape de consolidation ainsi que la microstructure du produit final [8].

Parmi les paramètres physiques dont il faut tenir compte lors de l'élaboration des matériaux par métallurgie des poudres on peut citer la porosité, la masse volumique et la densité.

a. Porosité : est un micro-volume (pore) existant dans une poudre, il peut être vide ou rempli de gaz, il peut se présenter selon deux états :

Pore fermé : isolé du milieu extérieur ;

Pore ouvert : communique avec le milieu extérieur.

- La Porosité de la particule peut être évaluée en calculant son taux de porosité comme suit : $\varepsilon = V_v/V_p.100$

Où V_v représente le volume total des pores contenant dans la particule et V_p le volume de la particule

- La porosité de la poudre représente la somme des porosités des particules et les porosités interparticules, elle peut être évaluée en calculant son taux de porosité comme suit : $\varepsilon = V_v/V_p.100$

Où V_v représente le volume total de la porosité des particules + le volume total des pores interparticules ;

V_p : volume de la matière + volume total des pores

b. Masse volumique : est le rapport de la masse de la poudre avec son volume :

$\rho = m/v$ où m représente la masse de la poudre et v le volume occupé par la poudre. Elle peut être vraie ou théorique

- Masse volumique apparente : $\rho_a = m/v$

Où m : masse de la poudre et v : volume apparent de la poudre.

- Masse volumique théorique : $\rho_T = M_m/V_m$

Où M_m : masse de la maille et V_m volume de la maille.

- c. **Densité relative** : est le rapport de la densité apparente à la densité théorique : $dr = d_a/d_T$

I. 4. Procédés de mise en forme des poudres

I. 4.1. Principaux procédés de compression des poudres

- Compression uniaxiale

La compression uniaxiale à froid est la technique de mise en forme la plus utilisée dans l'industrie. Son but consiste à consolider la poudre pour obtenir une pièce aux formes et dimensions désirées. Le compacté de poudre, dit compacté vert ou cru, obtenu par compaction uniaxiale à froid présente une tenue mécanique suffisante grâce à des microsoudures entre les grains. Dans l'industrie, la compaction à froid se fait au moyen de presses automatiques disposant de deux pistons coulissant dans le corps de la pastilleuse (moule) auxquels une pression de compactage est communiquée. La figure I.3 montre les étapes de compaction pour un tel système.

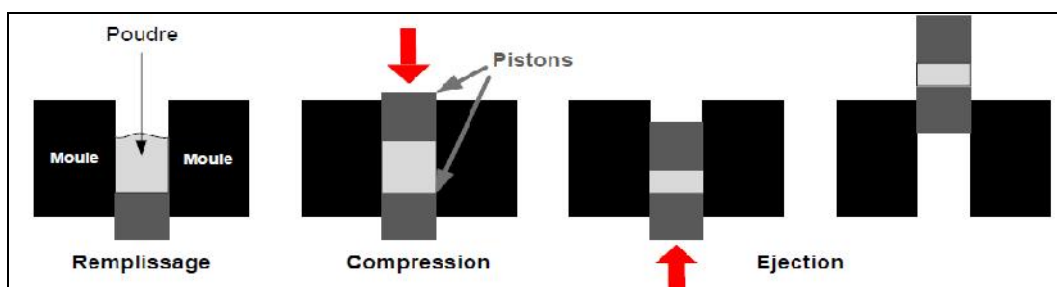


Figure I.3. Schéma du principe de la compression à froid.

Les étapes de compression sont :

- a. **Le remplissage** : première étape du cycle de compression ; elle consiste à introduire la quantité nécessaire de poudre dans un moule dans lequel coulissent deux pistons (poinçons) de compression.
- b. **La compression** : application d'une pression uniaxiale, généralement par le poinçon supérieur.
- c. **L'éjection** : application d'un effort axial dans le sens inverse à la compression afin d'éjecter la pièce dans le moule.

- **Compression isostatique à chaud**

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour *Hot Isostatic Pressing*) est une méthode de mise en forme des matériaux par métallurgie des poudres consistant à appliquer une pression isostatique sur la poudre pendant le traitement thermique de frittage. La poudre est généralement scellée sous vide dans un conteneur en acier inoxydable ou en verre pyrex. La compression est généralement assurée au moyen d'un gaz injecté sous pression dans l'enceinte de la presse CIC. Cette méthode est essentiellement utilisée pour élaborer des matériaux à base de poudres difficilement compressibles (carbures, nitrures et autres céramiques techniques), des matériaux nanocristallins, des matériaux à grains ultrafins et pour la synthèse de nouveaux matériaux [9].

- **Compression isostatique à froid**

Le principe de cette opération est basé sur la compaction d'une poudre contenue initialement dans un container souple et étanche en polyuréthane rempli de poudres et immergé généralement dans une huile. La consolidation de la poudre se fait par un transfert de pression isostatique de l'huile comprimée aux parois du container ; ce qui conduit à une bonne homogénéité de la densité dans la pièce [10].

I. 4.2. Etapes de la compression des poudres

La compression d'une poudre métallique est très étudiée vu que la connaissance des phénomènes physiques ayant lieu le long de cette opération permet la maîtrise du procédé. Pendant la phase de compression, le comportement d'une poudre peut être décrit comme suit :

- Réarrangement ou tassement des particules qui se fait soit par glissement ou par rotation des particules les unes sur les autres. Cette étape peut être accompagnée de légères déformations élastiques des particules.
- Déformations élastiques et plastiques des particules au niveau des contacts interparticules. Ces déformations sont essentiellement des écrasements à la surface des grains suite à l'augmentation de la compacité ; ce qui engendre l'apparition de surface planes sur les grains.
- Déformations plastiques importantes des particules sous haute pression. Ces déformation vont jusqu'à écoulement du métal vers les zones libres (pores) ainsi qu'à des ruptures-fragmentations des particules de poudres métalliques.

I. 5. Le frittage

Le frittage est la consolidation du compacté de poudre par un traitement thermique destiné à donner une meilleure densité au compacté de poudre avec modification de ses propriétés grâce à l'élimination progressive de la porosité.

Le frittage constitue généralement la dernière étape du processus de mise en forme des matériaux par métallurgie des poudres, il permet de réaliser des pièces de compositions très différentes et avec une grande précision dimensionnelle. En d'autre part et d'un point de vue économique, il est considéré comme un moyen très efficace dans la fabrication des pièces en séries.

La diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains est considérée comme une force motrice du frittage, résultant essentiellement de la diminution de la surface spécifique et la croissance des contacts avec la diminution des volumes des pores cette réduction d'énergie peut se faire selon deux modes [11].

- Le premier mode nommé murissement d'Ostwald, correspond à la disparition progressive des interfaces solide-gaz, ce qui favorise le grossissement des grains ainsi que la diminution de leur nombre et donc la densification du matériau.
- Le deuxième mode se traduit par une diminution de la surface libre des particules suite aux phénomènes de soudures entre les grains résultant de la disparition des interfaces solides-gaz au profit des interfaces solide-solide.

La force motrice du frittage est la tendance d'un système thermodynamique à abaisser son énergie de surface de sorte à minimiser son énergie libre ; ceci vu que la stabilité thermodynamique du système est obtenue lorsque son énergie libre est minimale. L'origine de la réduction de l'énergie libre de système suite à la disparition des interfaces solide-gaz est régie par la relation suivante [12] :

$$\Delta G = \sigma_v \cdot \Delta A_{SG} + \sigma_{ss} \cdot \Delta A_{SS}$$

Où σ_v et σ_{ss} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grains) avec $\sigma_v \gg \sigma_{ss}$.

ΔA_{SG} et ΔA_{SS} sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage et ΔG la variation d'énergie libre du système.

I. 5. 1. Les différents types de frittage

Deux types de frittage peuvent être distingués :

- Le premier consiste en un frittage naturel par chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée (argon, azote...) en l'absence d'efforts mécaniques exercés sur le compacté de poudre.
- Le second type est le frittage sous charge pour lequel le chauffage s'effectue sous pression dans le but d'accélérer le phénomène de diffusion entre les particules à des températures relativement basses. Le frittage

sous charge est considéré comme un moyen commode pour l'élaboration de matériaux difficiles à fritter et est utilisé pour aboutir à une densité maximale, c'est-à-dire proche de la densité théorique du matériau.

D'un point de vue phénomènes physico-chimiques, les événements qui ont lieu pendant le traitement thermique permettent de classer le frittage en deux types : le frittage en phase solide et le frittage en présence de phase liquide. Pour ces deux cas, et selon qu'il y a apparition ou non de nouveaux composés à la fin du frittage, on parle de frittage réactif ou non réactif.

a. Le frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, tous les constituants demeurent à l'état solide pendant tout le traitement thermique. Le phénomène de frittage s'opère par diffusion de matière à l'état solide. Grâce à l'activation thermique du phénomène de diffusion, le transport de matière suit plusieurs chemins : diffusion en surface, diffusion en volume, diffusion aux joints de grains et par un mécanisme d'évaporation-condensation [13, 14]. Les différentes étapes de densification au cours d'un frittage en phase solide peuvent être décrites en 3 phases :

- Formation des ponts de raccordement ;
- Elimination de la porosité ouverte ;
- Diminution des pores fermés.

- **Mécanisme de diffusion en surface** : suite à la forte concentration de lacunes sous la surface des cols, deux phénomènes peuvent-ils observés. Le premier consiste en la diffusion de lacunes de la concavité vers la convexité, l'autre est la diffusion des atomes dans le sens inverse.

Les deux types de diffusion cités ci-haut contribuent à la consolidation du matériau par la formation des ponts entre les particules.

- **Mécanisme de diffusion volumique aux joints de grains** : la densification du matériau à travers le volume des grains ou les joints de grains nécessite leur rapprochement (diminution de la distance entre les grains). Du fait que les joints

s'enrichissent en lacunes, les cols ont tendance à s'enrichir en atomes engendrant ainsi des retraits volumiques du comprimé de poudre.

- **Mécanisme d'évaporation-condensation** : l'origine de ce phénomène est lié à l'existence d'une différence de pression de vapeur entre les surfaces convexes et les surface concaves. Ce qui favorise un déplacement des atomes en phase vapeur. Cette dépression crée une évaporation sur les parties convexes et une condensation sur les parties concaves et conduit à un changement de la forme des pores qui tendent à devenir sphériques. Ceci ajouté à une diminution de la surface spécifique suite aux remplacements des interfaces solide-vapeur par les interfaces solide-solide.

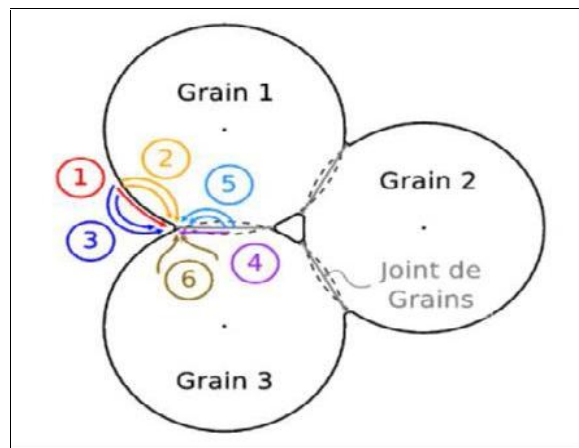


Figure I.4. Schéma illustrant les différents chemins de diffusion aux cours de frittage : (1) diffusion surfacique, (2) diffusion volumique, (3) évaporation-condensation, (4) diffusion aux joints de grains, (5) diffusion volumique aux joints de grains, (6) diffusion volumique par écoulement plastique (remontée de dislocations).

b. Le frittage en phase liquide

On parle du frittage en phase liquide lorsqu'une phase passe à l'état liquide pendant le frittage. On est donc en présence d'un mélange de poudres ayant au moins deux constituants différenciés par leurs températures de fusion. La température du frittage doit être comprise entre les points de fusion des constituants. Ainsi, le composant fusible passe à l'état liquide de telle sorte que l'autre phase (solide) baigne dans le liquide. La quantité de liquide peut être

permanente et persiste pendant toute l'opération de frittage ou non permanente (transitoire) et tend à disparaître au cours du processus. Cette phase liquide facilite le réarrangement des grains, la diffusion des espèces et la formation des ponts de raccordement entre les grains.

Lors du frittage en phase liquide trois stades sont observés :

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

I. 6. Les nanomatériaux

I. 6.1. Introduction

Les nanomatériaux et les nanotechnologies représentent des domaines multidisciplinaires ayant connu un grand essor dans la recherche scientifique et dans l'industrie. Il s'agit de la connaissance et la maîtrise d'objets à une échelle nanométrique, échelle à laquelle la matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques, biologiques ...) rendant possible la fabrication des matériaux aux caractéristiques souvent inédites. Le développement de ces nouveaux matériaux a ouvert la voie à des applications dans plusieurs domaines tels que l'électronique, l'énergie, la médecine, etc.

I. 6.2. Définitions

Le préfixe nano vient du grecque « nanos » qui signifie « très petit », considéré comme une sous unité de mètre dès 1956 et correspond à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou partiellement de nano-objets dont la taille varie selon une échelle nanométrique et allant de 1nm jusqu'à 100 nm. Ils contiennent une fraction très élevée d'atomes libres situés aux limites des grains. Grâce à cette fraction le matériau acquiert des propriétés très intéressantes différentes de celles qu'on peut rencontrer à une échelle micrométrique [15 ,16].

Pour définir les notions des nanomatériaux, plusieurs chercheurs et organisations internationales ont proposé des définitions telles que l'organisation internationale de normalisation ISO et la Commission européenne pour la recherche. Ainsi, selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau qui possède au moins une dimension externe à l'échelle nanométrique situant entre 1 nm et 100 nm.

La Commission européenne a également proposé en 2011 une autre définition. Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. De plus un matériau est considéré comme un nanomatériau dès qu'il présente une surface spécifique en volume supérieur à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

I. 6.3. Les différentes familles de nanomatériaux

Selon l'ISO, il existe deux grandes familles de nanomatériaux : les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

a- Les nano-objets

Ce sont des matériaux possédant une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique qui est défini comme un spectre de dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm. Parmi les nano-objets il est possible de différencier trois catégories :

- Les nanoparticules sont des nano-objets dont toutes les dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique.
- Les nanofibres et nanotubes sont des structures tubulaires, constituées de nano-objets ayant deux dimensions externes à une échelle nanométrique et une troisième dimension significativement supérieure tels que les nanotubes de carbone qui se caractérisent par une section allant de 1 jusqu'à quelques dizaines de nanomètres et une longueur situant entre 500 et 10000 nm.

- Les nano-feuillets et nano-plaquettes désignent des nano-objets dont une seule dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures.

b- Les matériaux nanostructurés :

Ce sont des matériaux qui présentent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux, on peut distinguer plusieurs familles :

- Les agrégats et agglomérats de nano-objet : les nano-objets peuvent se présenter sous forme de particules primaires ou sous forme de particules faiblement liées (agglomérats) ou fortement liés (agrégats). Leur taille est supérieure à 100 nm.
- Les nanocomposites sont des matériaux constitués partiellement ou totalement de nano-objets, l'incorporation de ces nano-objets dans une matrice ou sur une surface peut modifier les propriétés des matériaux (propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc).
- Les matériaux nanoporeux désignent essentiellement les matériaux qui ont des pores de l'ordre de nanomètre.

I. 6.4. Classification des nanomatériaux

Selon les travaux de Niihara, Gleiter et Siegel [17-19], la classification des nanomatériaux repose essentiellement sur le critère de dimensionnalité de la phase ou des phases nanométriques (0, 1, 2, 3). La figure I.5 représente l'une de ces classifications, proposée par Siegel en 1993.

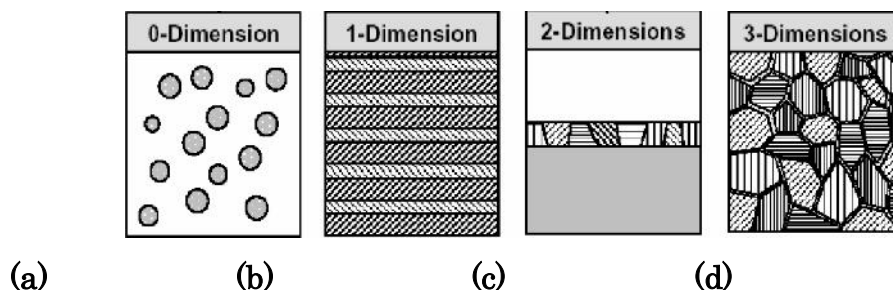


Figure I.5. Classification des nanomatériaux selon Siegel [19] : (a) nanoparticules ou amas d'atomes, (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique, (c) couches simples nanostructurées et (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D.

(a). 0-Dimension : nanoparticules ou clusters d'atomes.

La dimension 0 signifie que le matériau est nanométrique suivant les 3 directions de l'espace. Cette classe recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres. En effet cette catégorie représente des nanoparticules ou des clusters d'atomes qui sont des petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes, synthétisées généralement à partir de la phase vapeur. Ils permettent de réaliser des matériaux selon le concept Bottom-up, grâce aux propriétés physiques ou chimiques qu'ils offrent.

Les nanoparticules sont considérées aussi comme des particules ultrafines lorsqu'elles sont condensées sous gaz inerte ou en état de poudre.

(b). 1-Dimension : multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.

Dans le domaine des nanomatériaux à 1 dimension, les matériaux nanocristallins et les alliages homogènes sont caractérisés par un empilement de couches monocristallines d'épaisseur nanométrique, tels que les nanofils et les nanotubes.

(c).2- Dimension : couches simples nanostructurées.

Ce sont des matériaux constitués d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Ils sont généralement utilisés sous forme de nano-dépôts dans le but d'améliorer certaines propriétés des matériaux telles que les propriétés mécaniques, thermiques, chimiques etc.

(d).3- Dimension : matériaux nanocristallins ou nanostructurés tridimensionnels.

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes familles d'atomes : atomes appartenant aux grains cristallisés et atomes appartenant aux interfaces, caractérisées par un arrangement désordonné appelé joint de grain. Par conséquent, les faibles dimensions des cristallites conduisent à une fraction volumique des joints de

grains très importante [20,21]. Ces joints de grains sont caractérisés par des épaisseurs variables et peuvent atteindre une ou plusieurs couches atomiques selon les deux paramètres les plus influents à savoir la nature du matériau et son mode d'élaboration [22,23].

I. 6.5. Champs d'application des nanomatériaux

Les caractéristiques physiques et chimiques, inédites, des nanomatériaux ont été explorés par de nombreux chercheurs et trouvent des applications dans plusieurs domaines. Le tableau I.1 montre quelques exemples des applications des nanomatériaux.

I. 6.6. Procédés de fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes : la première est dite approche ascendante (*bottom-up*) et la deuxième est dite approche descendante (*top-down*) comme illustré sur la figure I.5.

L'approche ascendante vient des laboratoires de recherches et des nanosciences. Elle consiste à construire des structures atome par atome ou molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage de ces nano-objets se fait d'une manière précise, contrôlée et exponentielle afin d'élaborer des nanomatériaux fonctionnels accompagnés d'une bonne maîtrise de leurs structures. Lors de la synthèse des matériaux par cette approche, deux procédés peuvent y intervenir : des procédés chimiques et des procédés physiques.

L'approche descendante consiste à produire des nanomatériaux par les différents procédés de miniaturisation développés par les différentes technologies industrielles (mécanosynthèse, consolidation et densification, technique de fortes déformations...).

Tableau I. Domaines d'applications des nanomatériaux selon leurs types [24]

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

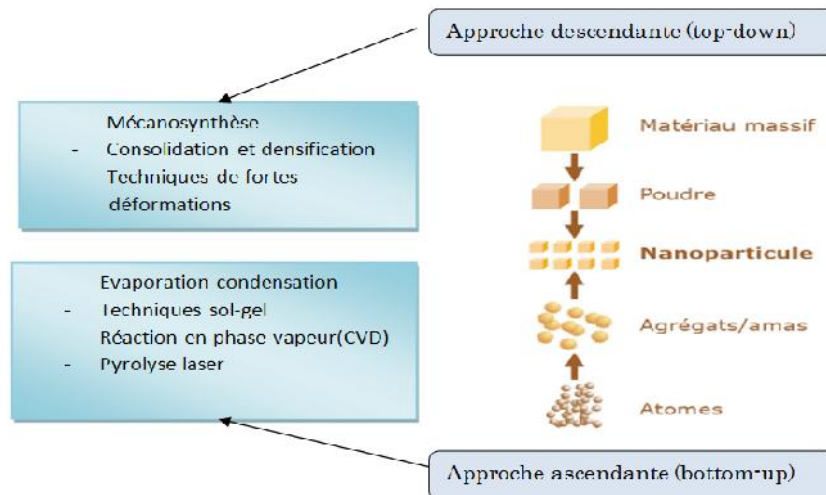


Figure I.6. Approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [25].

Les techniques d'élaboration des nanomatériaux peuvent être classées selon 3 catégories : voies physiques, voies chimiques et procédés mécaniques.

Procédés par voie physique

Ces méthodes permettent la synthèse des nanoparticules à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau cible par chauffage (ablation laser, dépôt épitaxie, PVD...) ou par bombardement (pulvérisation cathodique...). On peut également obtenir des nanopoudres à partir des poudres de taille millimétrique par l'action des microondes. la figure I.7 montre l'une de ces technique utilisée pour la fabrication des nanoparticules.

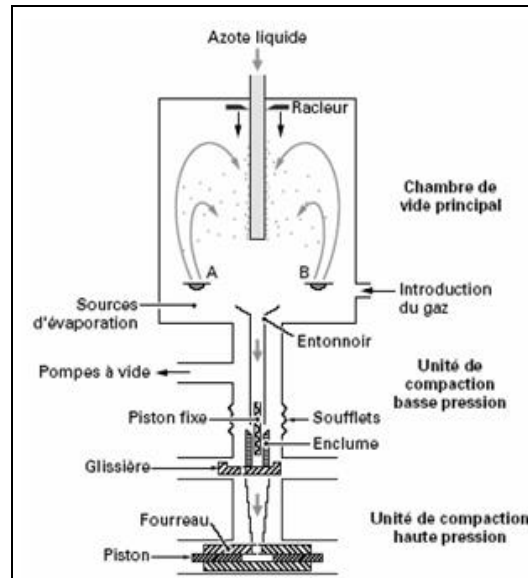


Figure I.7. *Schema illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gleiter (1989)*

Procédés par voie chimique

Les méthodes chimiques sont des méthodes d'élaboration des poudres à partir des solutions aqueuses ou organiques. On peut citer à ce titre la méthode sol-gel (Fig I.8), la méthode hydrothermale, la technique de précipitation ou bien à partir des précurseurs vaporisés telle que la technique de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition).

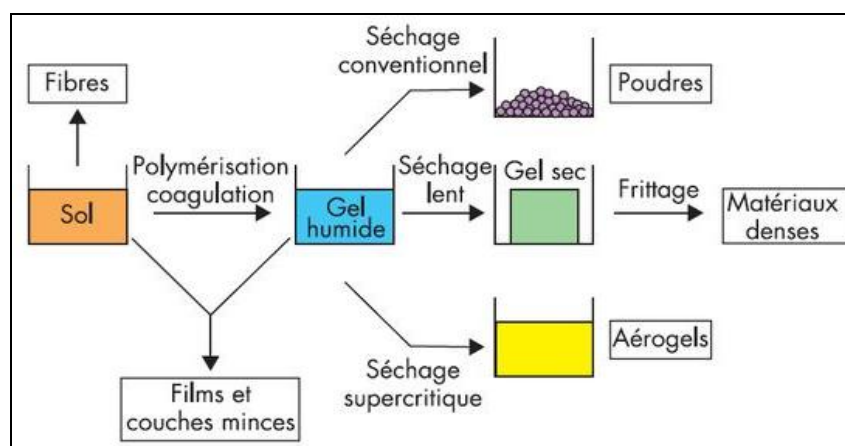


Figure I.8. *Schema illustrant les différents produits obtenus par la technique sol-gel*

Procédés par voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique, citons la technique dite de mécanosynthèse (Fig I.9). Elle permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur des broyeurs, des poudres métalliques nanostructurées suite à des déformations plastiques sévères suivies de fractures et diminution des tailles de domaines monocristallins. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Des techniques de densification permettent ensuite de consolider ces poudres et aboutir à des matériaux massifs. Ces techniques se déroulent en deux opérations : compactage et ensuite frittage [26].

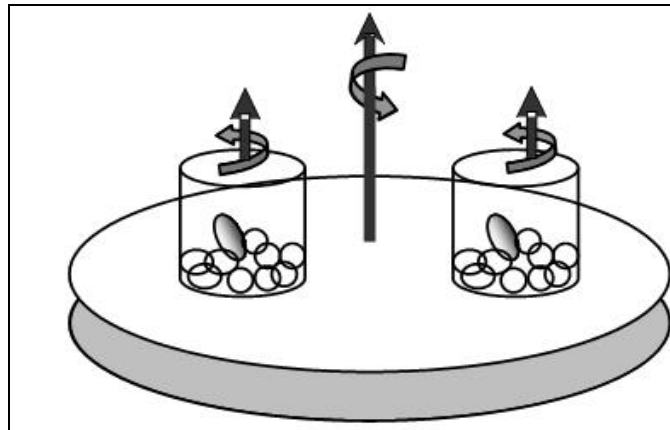


Figure I.9. Schéma illustrant le principe de la mécanosynthèse

I. 6.7. Caractéristiques des nanomatériaux

Les études réalisées dans ce domaine ont montré que la diminution de la taille moyenne des grains est le facteur le plus influent pour la détermination des nouvelles propriétés des matériaux nanocristallins. De plus, ces propriétés dépendent aussi de la distribution de tailles des grains et de la structure des joints de grains [27].

I. 6.7.a. Propriétés mécaniques et chimiques

(a) Limite d'élasticité et dureté :

La limite d'élasticité et la dureté des matériaux nanométriques s'avèrent plus élevés que celles qu'on peut rencontrer dans les matériaux ayant une taille de grains conventionnelle. Selon Kumar [27], la dureté et la limite d'élasticité d'un nanomatériau polycristallin (taille des grains de l'ordre de 10 nm), métallique ou céramique, peuvent atteindre des valeurs de 2 à 10 fois plus élevées que celles du matériau équivalent mais de taille de grains micrométrique.

Dans le cas matériaux microstructurés, l'évaluation de la limite d'élasticité et la dureté suit la loi de Hall-Petch [28] :

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

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

Comme le montre I.10, cette loi est notamment vérifiée lorsque les grains ont tailles inférieures à 100 nm. Le mécanisme de durcissement consiste en une augmentation de la densité des dislocations suite à l'activation de sources nouvelles et l'apparition de jonctions supplémentaires entre les grains.

La diminution de la taille des grains mène à une augmentation du nombre de joints de grains qui constituent des zones à forte concentration de défauts, zones infranchissables pour les dislocations. En conséquence, plus les grains sont fins plus les obstacles au déplacement des dislocations sont en nombre plus élevé et plus la limite d'élasticité et la dureté augmentent. Cependant, à partir d'une taille de grains supérieure à 100 nm, il est observé que la diminution de la taille des grains mène à une augmentation un peu plus lente de la limite d'élasticité. A moins de 10 nm, la diminution de la taille des grains n'influe pas sur les propriétés mécaniques. La loi de Hall-Petch n'est plus applicable à cette échelle.

Ces résultats sont essentiellement observés dans le cas des métaux purs, leurs alliages ainsi que les intermétalliques et les céramiques [29].

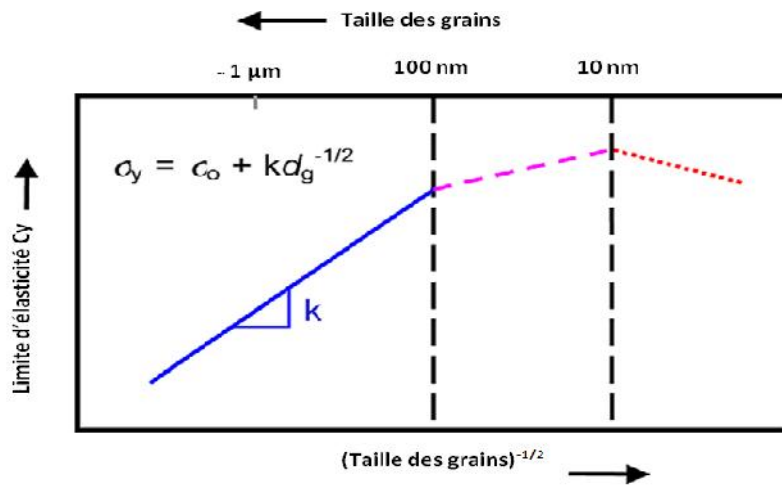


Figure I.10. Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la taille moyenne des grains d'un matériau polycristallin

(b) Le module d'élasticité :

Il est montré que les matériaux nanocristallins et les matériaux micrométriques possèdent des modules d'Young et de cisaillement relativement proches pour une taille des grains supérieure à 5 nm. Cependant, la réduction de la taille des grains au-delà de 5 nm entraîne une diminution rapide et considérable de ces deux modules [30].

Une autre étude [31] a permis de constater que le module de Young d'un matériau nanocristallin (30 nm) est égal à 205 GPa tandis que celui d'un matériau conventionnel est égal à 207 GPa. A partir d'une taille moyenne de grains de 7 nm, le module de Young présente une diminution progressive et de manière continue jusqu'à 188 GPa. De plus, la diminution du module d'élasticité pour des tailles de grains allant de 3 à 4 nm dépend essentiellement de l'augmentation des fractions volumiques des lignes triples (lignes de jonction entre 3 grains) observée à cette échelle [31].

(c) Ductilité

La ductilité est l'aptitude d'un matériau à subir plusieurs déformations plastiques sans fissuration ni rupture. Contrairement au cas des matériaux ayant une taille de grains conventionnelle où la diminution de la taille des grains implique une augmentation de la ductilité, la diminution de la taille des grains des matériaux nanométriques mène à une réduction de celle-ci [32,27]. Ce phénomène peut résulter des défauts de fabrication (porosité, lien incomplet entre les particules...) qui peuvent entraîner la formation des microfissures qui, de par leurs tailles, peuvent conduire à la rupture.

(d) Résistance à la corrosion

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

(e) Superplasticité :

La superplasticité est la capacité d'un matériau à subir de larges déformations à la rupture. Dans le cas des matériaux nanocristallins (métaux, céramiques et intermétalliques), ces déformations pouvant aller de 100% jusqu'à 1000%.

A partir d'un test réalisé sur un nanotube de carbone, un comportement superplastique a été constaté. Ce matériau a subi des déformations à haute température faisant passer sa longueur de 24 nm à 91 nm et son diamètre de 12 nm à 0,8 nm avant la rupture [33].

Les matériaux nanocristallins conservent aussi leurs superplastocités à des vitesses de déformation très élevées à température relativement basses. Ainsi, à une température de 350°C, le nickel polycristallin ayant une taille moyenne de grains de 20 nm présente un comportement superplastique avec des déformations de plus de 200% [34].

I. 6.7.b. Propriétés électriques

Il est montré que la résistivité électrique d'un matériau nanocristallin est beaucoup plus élevée que celle mesurée sur des matériaux micrométriques. À titre d'exemple, la résistivité électrique du nickel nanométrique (11nm) est 3 fois plus grande que celle mesurée sur le nickel polycristallin (100µm)[35].

Une autre étude a été faite sur plusieurs matériaux nanométriques (6-25nm) tel que le fer, le cuivre et le plomb a montrée aussi des augmentations de leurs résistivités électriques, ce qui a été expliqué par la dispersion des électrons aux joints de grains et aux joints triples [35].

I. 6.8. Effets des nanomatériaux sur la santé et sur l'environnement

a) Effets sur la santé

Les nanoparticules peuvent se présenter sous des formes variées : sphères, fibres, tubes... Ces formes constituent des paramètres essentiels pour déterminer les impacts biologiques. Les nanoparticules peuvent pénétrer dans le corps humain suivant trois voies d'exposition : par inhalation, à travers la peau ou par ingestion.

L'inhalation est la principale voie d'exposition. Vu que la taille des nanoparticules est très petite, elles peuvent se déposer de manière uniforme le long des voies respiratoires. Les risques de contamination grandissent au fur et à mesure que la taille des particules est faible. Ces particules peuvent atteindre jusqu'au niveau du nasopharynx, dans la région trachéobronchique et même dans la région alvéolaire, et peuvent persister longtemps dans le corps humain.

Dans le cas de l'ingestion, les nanoparticules peuvent pénétrer dans le système digestif par la bouche et peuvent avancer dans le système digestif jusqu'aux intestins et pénétrer dans le système sanguin.

Les nanoparticules peuvent également être absorbées par la peau sur le lieu de travail lors de la manipulation des nanomatériaux ou du contact avec des surfaces contaminées [36].

b) Effets sur l'environnement

Les nanomatériaux sont de plus en plus répandus dans la nature du fait de leur présence dans les produits mis à la disposition des consommateurs. Les nanoparticules se retrouvent de ce fait dans les différents milieux : l'air, l'eau et le sol et sont donc exposés à la faune et à la flore. Il existe peu de données sur le comportement des nano-objets dans l'environnement. Toutefois, d'après les connaissances acquises sur les poudres fines et ultrafines montrent que les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux peuvent être modifiées. L'énergie d'activation d'une réaction chimique pour une poudre est proportionnelle à la taille des particules, ce qui fait que les nanomatériaux ont tendance à être plus réactifs et plus explosifs [37].

Chapitre II

Broyage à haute énergie, cas du système fer-chrome

Chapitre II

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

II.1. Broyage à haute énergie

II.1.1. Introduction

Le broyage à haute énergie est un procédé mécanique de traitement des poudres métalliques ou céramiques par chocs violents sur les particules de poudres afin de modifier leurs caractéristiques physiques, mécaniques ou chimiques. Dans la littérature, on peut distinguer deux principaux types de processus de broyage. Le premier est un broyage mécanique (Mechanical grinding) destiné à réduire la taille des particules et/ou cristallites des poudres métalliques, d'alliage métallique ou céramiques par suite aux déformations et fragmentations qu'elles subissent. Ce procédé permet d'obtenir, au bout de durées de broyage relativement courtes, des poudres nanostructurées. Le second procédé est la mécanosynthèse (Mechanical alloying) dont le principe consiste à broyer, suffisamment longtemps avec une énergie suffisante, le mélange de deux poudres de natures chimiques différentes. Au cours du processus de broyage, la diminution de la taille des particules et des domaines monophasés et le mélange continu et intime de ces phases conjugués à l'élévation de la température favorise l'interdiffusion des éléments chimiques en jeu et permet la synthèse d'une nouvelle phase.

La mécanosynthèse a été développée par Benjamin et al. dans les années 70 dans le but d'élaborer de superalliages à dispersion d'oxydes (ODS). A partir des années 80, cette technique a permis la synthèse d'une grande variété de phases d'alliages en équilibre ou hors équilibre. Ces phases sont essentiellement

des alliages amorphes [38,39], des alliages à structures cristallines désordonnés, des solutions solides sursaturées et des composés quasi-cristallins.

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

Comme mentionné ci-dessous, la mécanosynthèse est définie comme étant un procédé de synthèse par cobroyage à haute énergie de poudres, généralement à sec, en utilisant des jarres et billes de broyage en matériau très dur. Suite au mouvement aléatoire mais à grande vitesse des billes, celles-ci s'entrechoquent à l'intérieur de la jarre et percutent violemment les parois de cette dernière. De ce fait, elles écrasent les particules de poudres qui encaissent des énergies très élevées par rapport à leurs volumes provoquant ainsi d'importantes déformations. Ces déformations deviennent importantes et provoquent des ruptures puis soudages des particules. Comme le montre la figure II.1, cette succession d'événements déformations plastiques-ruptures-soudages permet la formation de structures lamellaires de plus en plus fines et l'obtention des mélanges dont les dimensions des domaines cohérents peuvent aller du micromètre au nanomètre [40].

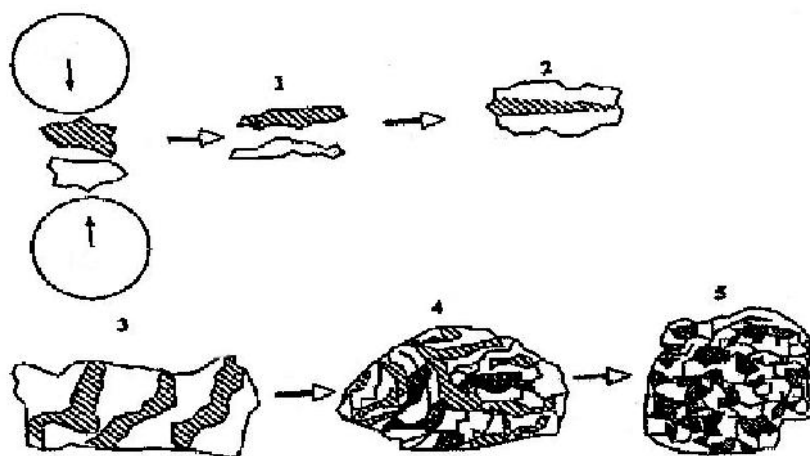


Figure. II.1. Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures [41].

D'un point de vue énergétique, dans un broyeur de type SPEX, l'énergie de broyage engendre des contraintes très élevées et avoisinent les 200MPa pendant des périodes de l'ordre de microseconde. Les particules sont à plusieurs reprises aplaties, rompues et soudées ; la fragmentation et la soudure sont considérées comme les deux événements qui permettent un échange permanent de matière entre les particules [41].

II.1.3. Les différents mélanges de poudres

a. Mélanges de poudres ductiles- ductiles

C'est la combinaison idéale des matériaux pour la mécanosynthèse. D'après Benjamin(1976), pour réussir à réaliser un alliage par mécanosynthèse, il est nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant ductile. En effet, le phénomène soudage à froid ne peut se produire si les particules ne présentent pas un caractère ductile. Il est constaté qu'au début du broyage, les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires des métaux constitutifs. Au fur et à mesure que la durée du broyage augmente, l'épaisseur des lamelles décroît et le phénomène de soudure devient très compliqué : plutôt que de garder un aspect linéaire, on observe des soudures de formes aléatoires et les particules ne présentent aucune préférence particulière quant à l'orientation des lamelles alternées. A ce stade, l'alliage commence à se former suite à la diffusion, favorisée par une importante élévation de la température et une diminution des distances de diffusion (distantes interlamellaires) [42].

B. Mélanges de poudres ductiles-fragiles

Les alliages traditionnels à dispersion d'oxyde tombent dans cette catégorie puisqu'ils impliquent la dispersion des oxydes fragiles dans des matrices ductiles [43, 44]. Au début du broyage, les particules ductiles s'aplatissent tandis que les particules fragiles se fragmentent. Avec l'augmentation de la durée de broyage, les fragments de particules céramiques tendent à s'insérer et s'emprisonner dans les particules ductiles. Au bout de longues durées de broyage, les particules fragiles se dispersent dans la matrice si

elles sont insolubles dans celle-ci, la matrice et c'est le cas des alliages ODS. Dans le cas où la phase fragile est soluble dans la matrice, l'alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles et il y aura une possibilité d'obtenir une homogénéité chimique ; ce qui est le cas du mélange de zirconium pur (ductile) avec des particules intermétalliques NiZr₂ [45].

C. Mélanges de poudres fragiles-fragiles

Du fait du caractère réfractaire de certains matériaux fragiles, il est très peu probable de produire un alliage en partant d'un mélange de poudres fragiles-fragiles. Ceci à cause de l'absence d'un constituant ductile permettant le phénomène de soudure à froid. La formation d'un « alliage » s'avère donc difficile, voire à écarter. Cependant, des alliages peuvent se former dans des systèmes fragiles-fragiles grâce à un apport énergétique par activation thermique comme c'est le cas dans les systèmes Si-Ge et Mn-Bi [46, 47]. D'un autre côté, le broyage de mélanges intermétalliques fragiles a permis de synthétiser des phases amorphes [48]. A un certain avancement de l'effet broyage, à savoir la diminution de la taille de grains, les particules les moins dures se comportent comme des particules ductiles. Ce phénomène, dit « limite de fragmentation », fait que le composant le plus dur s'incruste dans le composé le moins dur.

II. 1. 4. Les paramètres du broyage

Deux types de paramètres peuvent influencer la nature d'un produit obtenu par mécanosynthèse :

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

a)- L'énergie du broyeur :

Elle diffère d'un broyeur à un autre. En effet un broyeur à haute énergie permet l'aboutissement rapide du processus de broyage. Parmi les broyeurs les plus énergiques, citons le cas des broyeurs planétaires et des vibro-broyeurs. Plus

la fréquence des chocs de broyage et la vitesse moyenne du mouvement des billes à l'intérieur des jarres sont élevées, l'énergie de broyage est élevée et le rendement meilleur.

b)- Le rapport masse billes/masse poudre

Le rapport massique bille/poudre est une variable très importante dans le processus de broyage. Ce rapport peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1[42]. De manière générale, un rapport de 10/1 est le plus employé surtout qu'il s'agit d'un broyage dans une petite jarre de capacité (30 à 100 cm³). Cependant pour des broyeurs de grandes capacités tels que l'attriteur, le rapport massique doit être plus élevé ; il varie de 50/1 à 100 /1[49].

Vu que l'énergie de broyage est proportionnelle aux efforts appliqués et à leur fréquence (nombre de collisions par unité de temps), plus le rapport masse des billes/masse de poudre est élevé et plus le temps nécessaire pour obtenir le produit final est moindre.

c)-La température de broyage

La température du broyage est un autre paramètre important déterminant l'évolution du processus de broyage puisque des phénomènes de diffusion sont impliqués dans la formation des phases. L'augmentation de la température au cours du broyage résulte essentiellement de l'élévation de la température locale au niveau des particules, des surfaces des billes et de la paroi de la jarre de broyage.

La diffusion des éléments au cours du broyage étant favorisée par une réduction des distances de diffusion et par une élévation de la température, les nouvelles phases apparues au bout d'une certaine durée de broyage présentent des tailles de cristallites très faibles. L'élévation de la température mène à une augmentation de la taille des cristallites suivie d'une diminution des contraintes résiduelles au niveau des phases nouvellement formées et de leurs solubilités à l'état solide [42].

d)- La contamination

La contamination, notamment par des agents à l'état gazeux et ceux provenant des billes et jarres de broyage, constitue le souci majeur dans l'élaboration de matériaux par mécanosynthèse. La réduction continue de la taille des particules, engendrant ainsi une importante augmentation de la surface spécifique de la poudre, fixe davantage les agents contaminants. De plus, la fragmentation des particules engendre l'apparition de nouvelles surfaces qui se trouvent directement en contact avec ces agents contaminants.

Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination d'une poudre, on peut citer l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage (billes, jarres).

e)- La durée de broyage

La durée de broyage est un paramètre important car il est caractéristique de l'énergie totale de broyage communiquée à la poudre. D'après ce qui est spécifié plus haut (II.4.a.), l'influence de cette durée de broyage dépend en outre du type de broyeur utilisé ; c'est-à-dire de la fréquence et de l'intensité des chocs, du rapport de masse bille/poudre ainsi que de la température de broyage. Ainsi, les durées de broyage sont fixées en fonction de chaque combinaison des paramètres ci-dessous. Notons par ailleurs qu'un accroissement de l'effet de la contamination et la formation de phases indésirables (oxydes ou autres) sont favorisés si le broyage est effectué pour des durées plus élevées que les durées suffisantes [50].

II.1. 5. Les différents types de broyeurs :

Différents types de broyeurs à haute énergie sont utilisés dans l'industrie et la recherche. Ils diffèrent par leur capacité, leurs efficacités de broyage et leurs options liées aux éventuels systèmes de refroidissement, de chauffage, de contrôle de l'atmosphère, etc.

a)- Le broyeur attriteur

Le broyeur attriteur est un broyeur dans lequel une grande quantité de poudre peut être broyée (de 0,5 jusqu'à 40Kg). Il est considéré comme un broyeur à faible énergie contrairement aux autres broyeurs.

Le broyeur attriteur est composé d'un réservoir stationnaire muni d'une tige centrale verticale sur laquelle des baguettes d'aciers sont soudées horizontalement et tournant à des vitesses peuvent atteindre 250 tr/min (Figure II.2). Le mouvement de rotation des tiges horizontales confère aux billes de broyage des mouvements aléatoires à des degrés de liberté relativement faibles puisque ces billes sont constamment en contact et se gênent mutuellement. La faible taille des particules fait qu'elles ont tendance à remonter en surface tandis que le mouvement des billes et l'existence de volumes libres entre elles fait que les particules ont tendance à descendre vers le bas du broyeur. Le choix judicieux de la vitesse de rotation du broyeur permet d'aboutir à une répartition optimale de la poudre dans l'espace de broyage et améliorer le rendement. Notons que le broyage de la poudre dans ce cas se fait uniquement par frottement des billes sur les particules de poudre et que l'énergie de broyage due aux chocs (contraintes de compression sur les particules) sont relativement faibles [42].

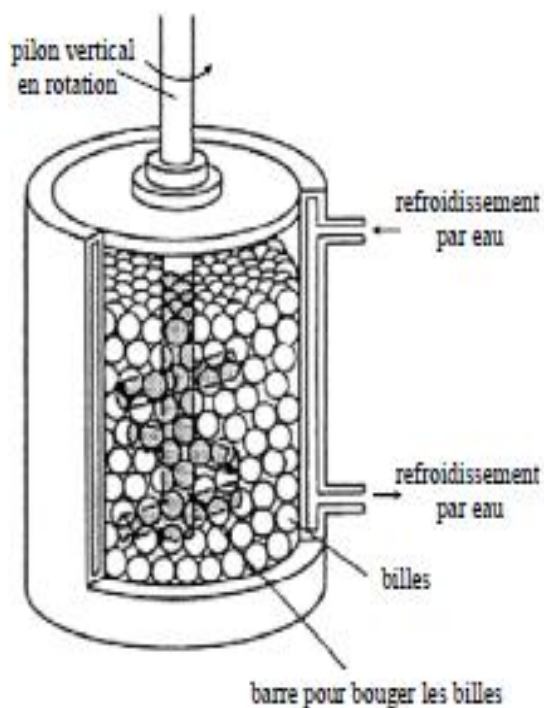


Figure II.2. Schéma d'un broyeur à attrition [42].

b)- Broyeurs vibratoires

Les broyeurs vibratoires (vibro-broyeurs) disposent d'une ou de plusieurs jarres animées de mouvement vibratoire suivant une, deux ou trois dimensions de l'espace (Fig. II.3). Les jarres contenant la poudre et les billes de broyage communiquent à ces dernières l'énergie de broyage qui se traduit par des mouvements fréquents à trois degrés de liberté. Le mouvement vibratoire à haute fréquence, généralement à plus de 20Hz, dans toutes les directions de l'espace provoque de violents chocs entre les billes et entre celles-ci et les parois de la jarre. Vu son meilleur rendement, notamment dans les processus de mécanosynthèse, le broyeur dont le mouvement de la jarre est tridimensionnel est le plus utilisé.

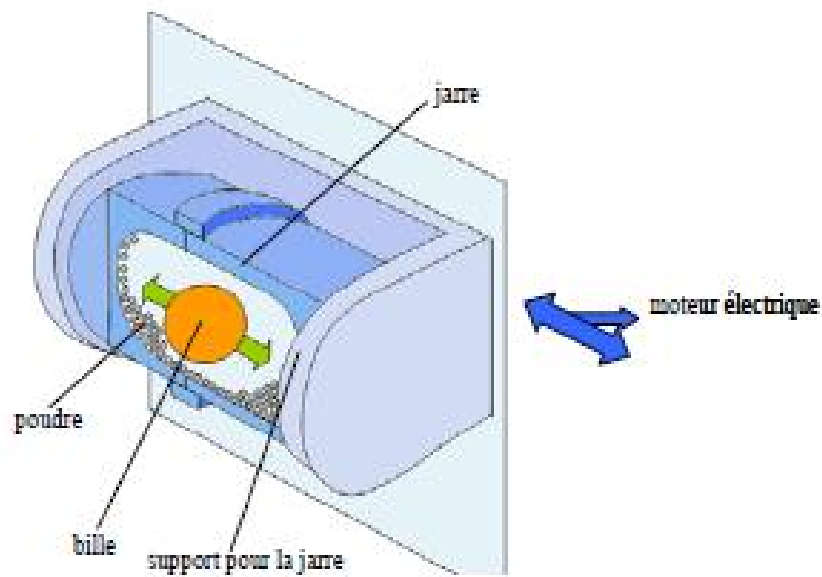


Figure.II.3. Exemple de broyeurs vibrant [51].

c)- Broyeurs planétaires

Comme son nom le suggère, un broyeur « planétaire » se caractérise par sa constitution et par le mouvement relatif de ses parties constitutives. Comme le montre la figure II.4 illustrant deux types de broyeurs planétaires, une ou plusieurs jarres de broyage sont disposées sur un plateau métallique tournant à grande vitesse dans un sens donné. Lors de ce mouvement du plateau, les jarres tournent autour d'elles-mêmes dans un sens qui peut être le même que celui du plateau ou dans le sens contraire. Les forces centrifuges qui s'exercent sur les plateaux combinées aux forces qui s'exercent sur les billes à l'intérieur des jarres produisent des efforts de compression, d'attrition, de cisaillement ainsi que des chocs sur les particules de poudre. Les vitesses de rotation du plateau et des jarres ainsi que le sens de chaque mouvement déterminent la nature des contraintes mécaniques prédominantes que subissent les particules de poudre.



Figure II.4. Exemple de broyeurs planétaires P5 (a) et MiniMill 2 (b).

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

Les alliages Fe-Cr présentent d'intéressantes combinaisons de caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques. Les aciers inoxydables, essentiellement des alliages Fe-Cr avec des ajouts de Ni, Mo, V, etc., constituent des matériaux très utilisés dans divers secteurs de l'industrie. En dépit de leurs propriétés mécaniques élevées, ces alliages ont tendance à présenter des phases fragilisantes aux basses températures. Ce qui a suscité de nombreuses recherches dont le but est de comprendre ce phénomène [52]. De nombreuses hypothèses ont été émises à ce propos. J.J.Heger [53] a montré que la phase fragilisante apparaît à haute température et reste stable à l'ambiante tandis que H. Masumoto et al. identifient ces phases comme étant des intermétalliques Fe-Cr, notamment Fe_3Cr [54]. Cette fragilisation peut également résulter d'une démixtion à l'état solide de deux solutions solides cubiques centrées α et α' , l'une est riche en fer et l'autre en chrome [55], comme le montre le diagramme d'équilibre Fe-Cr (Fig. II.5).

Propriétés physico-chimiques du fer et du chrome

Les principales propriétés chimiques et physiques du fer et du chrome sont données dans le tableau II.1

Le chrome

Le chrome est un métal de transition, très répandu dans la croûte terrestre sous forme de minerais riches en chrome. Son utilisation la plus importante rentre dans les aciers inoxydables et les produits réfractaires résistant à hautes températures. Le chrome trouve ainsi son application dans différents domaines. Il sert aussi comme un agent de traitement des surfaces d'aciers et autres alliages métalliques (chromage) et sert dans l'esthétique des produits tout en améliorant la tenue des alliages à la corrosion. Cependant certains de ces composés présentent des dangers pour la santé et l'environnement tels que les composés de chrome hexavalent (Cr VI). Outre cette forme, le chrome existe sous la forme de chrome trivalent (Cr III). Le chrome hexavalent CrVI est très dangereux pour la santé puisque il provoque des éruptions cutanées, des problèmes respiratoires ainsi que le cancer des poumons. Ainsi, de nombreux pays ont procédé à l'élaboration de réglementations très strictes quant à son utilisation allant parfois jusqu'à l'interdiction de l'usage de ces composés.

Le fer

Le fer se trouve en abondance sur la croûte terrestre sous forme de minerais de fer riches notamment en hématite (Fe_2O_3). Son extraction par l'élaboration de fontes et des aciers constitue l'une des filières industrielles les plus développées par l'homme et à l'origine du formidable développement industriel depuis le début du XVIII^{ème} siècle : la sidérurgie. Le fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines : CC et CFC. À de basses températures et jusqu'à 912°C, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC), structure appelée fer α . À des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394°C, le réseau cristallin est du type cubique à faces centrées (CFC), désignée par fer γ . Au-dessus de 1394°C et

jusqu'au point de fusion qui est à 1538°C, le fer retrouve la structure cubique centrée du fer α mais désignée par fer δ .

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

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

II. 3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr

De nombreux diagrammes de phases ont été proposés pour le système Fe-Cr. La figure II.5 montre celui présenté par ANDERSSON et B. SUNDMAN en 1987. Selon ses auteurs, ce diagramme comporte dans son ensemble cinq domaines : un domaine monophasé de α qui représente la solution solide riche en fer ; un domaine de la phase α' qui représente la solution solide riche en chrome, ces deux phases se cristallisant dans système cubique centré ; un domaine monophasé de γ , solution solide de Cr dans le Fe allotrope de α ; un domaine de la phase δ de structure tétragonale considérée comme une phase fragilisante [56].

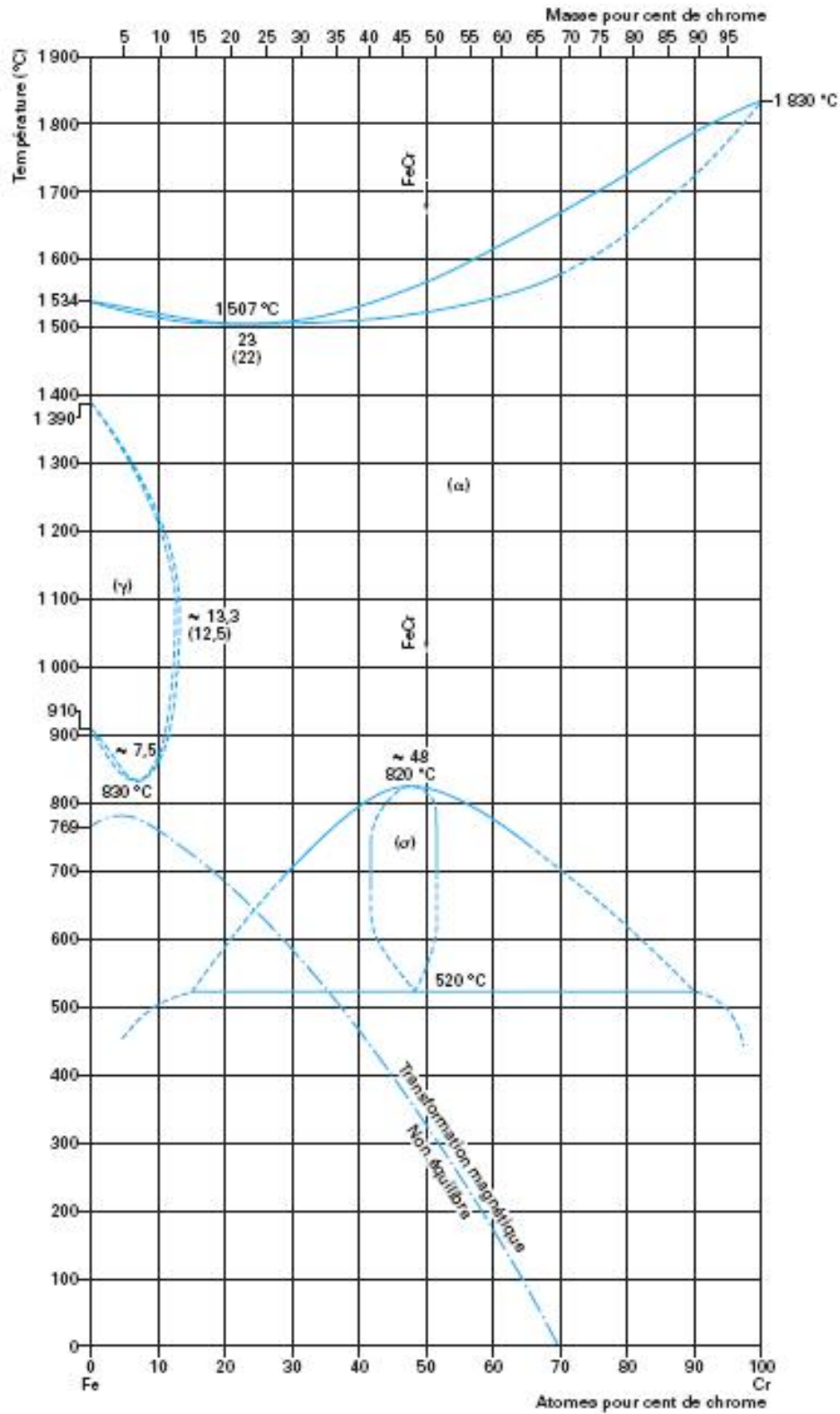


Figure II.5. Diagramme de phase binaire Fe-Cr [57].

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

De nombreuses études ont été menées sur l'élaboration de matériaux Fe-Cr par broyage à haute énergie et par mécanosynthèse. Du fait qu'ils soient nanostructurés, ils présentent souvent des propriétés mécaniques très remarquables. Outre les conditions de broyage, ces propriétés dépendent d'autres paramètres tels que les propriétés intrinsèques (chimiques et thermodynamiques) des constituants [58].

II.5. Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr

Pour étudier l'influence de la durée de broyage sur l'évolution de la taille des grains au cours de l'opération de broyage, B.Pandey et al. [59] se sont intéressés aux mélanges Fe-20%Cr et Fe-10%Cr. Ces composés ont été élaborés par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire à billes de type Retsh. Les paramètres de broyage utilisés sont : un rapport massique poudre/billes de 1/8 ; diamètre des billes 10mm ; vitesse de rotation du plateau de 250tr/mn, durées de broyage 5, 10, 20, 40, 65, 100 heures.

Après chaque opération de broyage, les mélanges sont analysés par diffraction des rayons X et des mesures de taille des cristallites ont été effectuées. Sur la figure II.6, Pandey et al. mettent en évidence l'évolution de la taille des cristallites pour ces deux mélanges en fonction de la durée de broyage. Durant les 10 premières heures de broyage, les cristallites formées dans les mélanges présentent des tailles de l'ordre de 10 nm et diminuent avec la durée de broyage. Au-delà de 40 heures, ces auteurs ont remarqué que la taille des cristallites diminue de manière moins prononcée et a tendance à se stabiliser autour de 6,3 et 7,3 nm après 100 heures de broyage pour Fe-10%Cr et Fe-20%Cr respectivement.

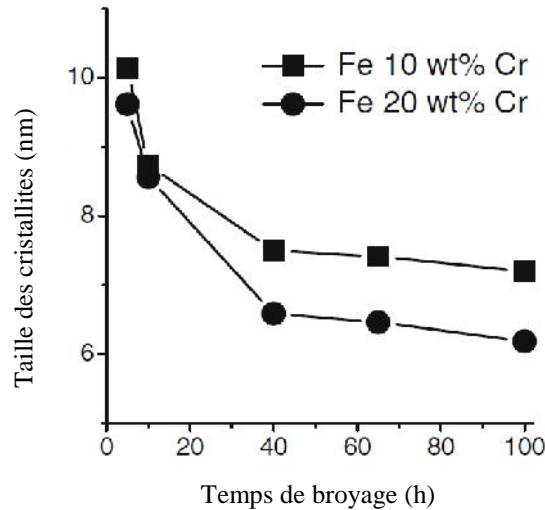


Figure II.6. Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr [59].

II.6. Influence de la température de recuits et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-Cr.

Parmi les travaux portant sur l'étude de l'évolution de la taille des cristallites lors des traitements thermiques de recuits des alliages Fe-Cr nanostructurés obtenus par broyage, citons l'étude R. Gupta et al. [60]. Ces derniers ont étudié l'influence de la température de recuit et du temps de maintien sur l'évolution de la nanostructure du mélange Fe-10%Cr et ont procédé à une modélisation de la croissance des cristallites.

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

Les analyses par DRX ont permis de suivre l'évolution de la taille des cristallites avec la durée de maintien à chaque température de frittage. La figure II.7 montre les diffractogrammes des échantillons frittés pendant 3, 5, 15, 30 et

120 mn à 500°C superposés à celui de l'échantillon non fritté. Les diffractogrammes superposés des échantillons frittés à 600 et à 700°C sont donnés respectivement sur les figures II.8 et II.9. La figure II.10 montre l'évolution de la taille des cristallites avec la durée de maintien à chaque température. Il apparaît que la taille des cristallites augmente avec la durée de frittage et passe de 13 à près de 33 nm au bout de 120 mn de maintien à 500°C. A cette température, la courbe taille des cristallites en fonction de la durée de frittage présente une allure logarithmique.

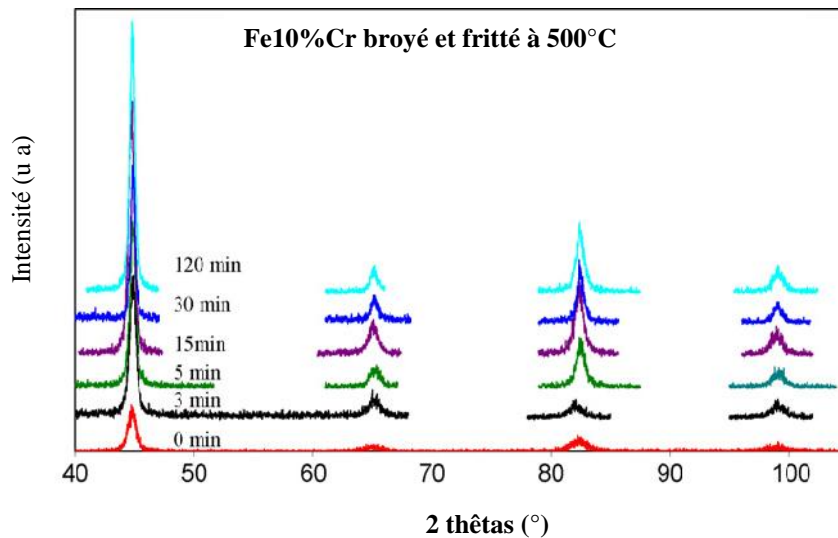


Figure II.7. Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant différentes durées [60].

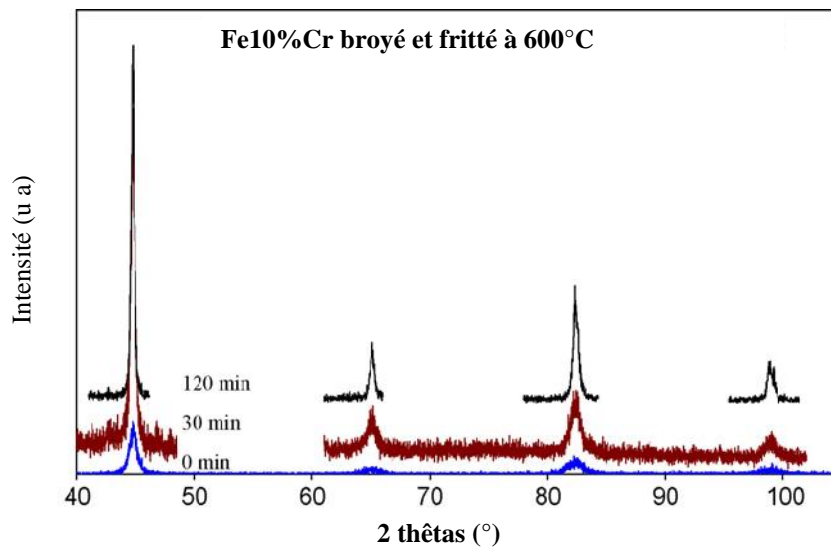


Figure II.8. Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120 mn [60].

A des températures de frittage plus élevées (600 et 700°C), l'augmentation de la taille des cristallites est beaucoup plus prononcée puisqu'elle atteint près de 80 nm au bout de 60 mn de maintien à 700 °C pour le mélange Fe-10Cr broyé (Fig. II.10). Cette importante augmentation –du double au quadruple– met en évidence la nécessité, si on désire maintenir la nanostructure obtenue après broyage, d'opérer un frittage pendant des durées les plus courtes possibles. Dans cette optique, un procédé de frittage flash combiné à un système de compression uniaxiale de l'échantillon a été utilisé par Paris et al. pour élaborer des matériaux nanostructurés FeAl. L'application de la pression et la rapidité des phénomènes mis en jeu grâce au fort courant électrique appliqué (100-1000 A) ne laisse pas le temps aux processus diffusionnels de se dérouler. Ce qui permet de conserver la nanostructure du matériau après frittage [61].

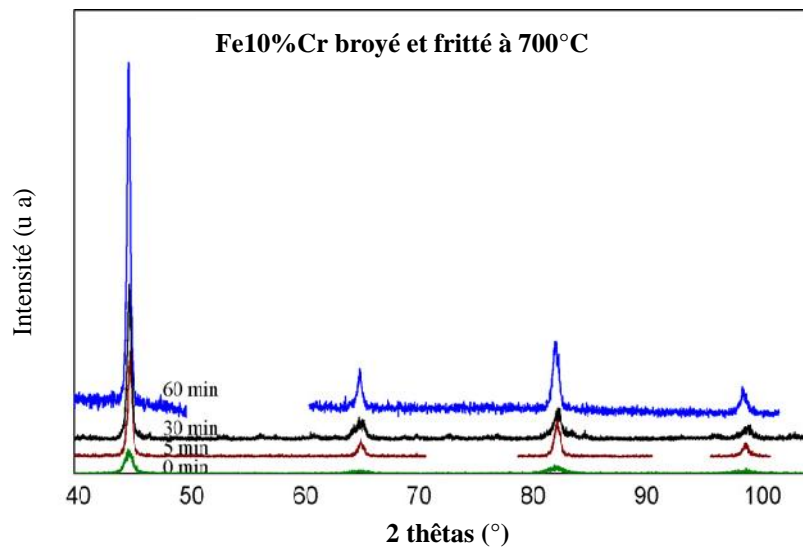


Figure II.9. Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et frittés à 700°C pendant 5, 30 et 60 mn [60].

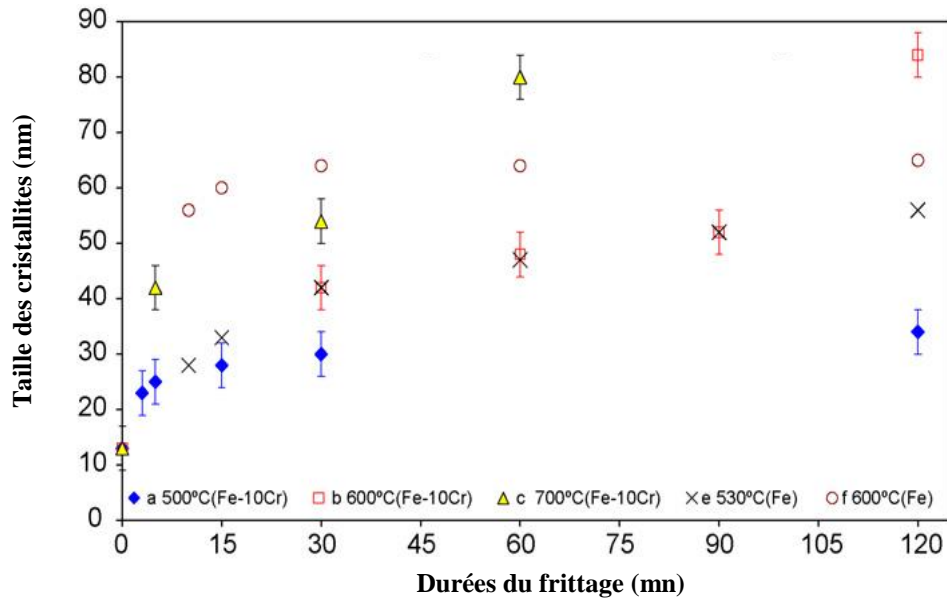


Figure II.10 : Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120 mn [60].

II.7. Influence de l'ajout d'éléments stabilisant sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr

Lulu Li et al [62] ont étudié l'influence de l'ajout de 0 ; 2, et 4 % (% en atomes) de hafnium (Hf) et de zirconium (Zr) sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-14%Cr-Hf/Zr. Les mélanges nanostructurés sont été synthétisés par broyage pendant 20 heures sous atmosphère d'argon en utilisant un vibro broyeur SPEX 8000M avec un rapport de masses billes/poudre de 10/1. Les mélanges obtenus ont été recuits pendant 1heure sous atmosphère Ar-2% H_2 à des températures allant de 400°C jusqu'à 1100°C. L'évolution de la taille des cristallites et la dureté Vickers en fonction de la température de recuit et de la nature de l'ajout (Zr/Hf) sont rapportées sur la figure II.11.

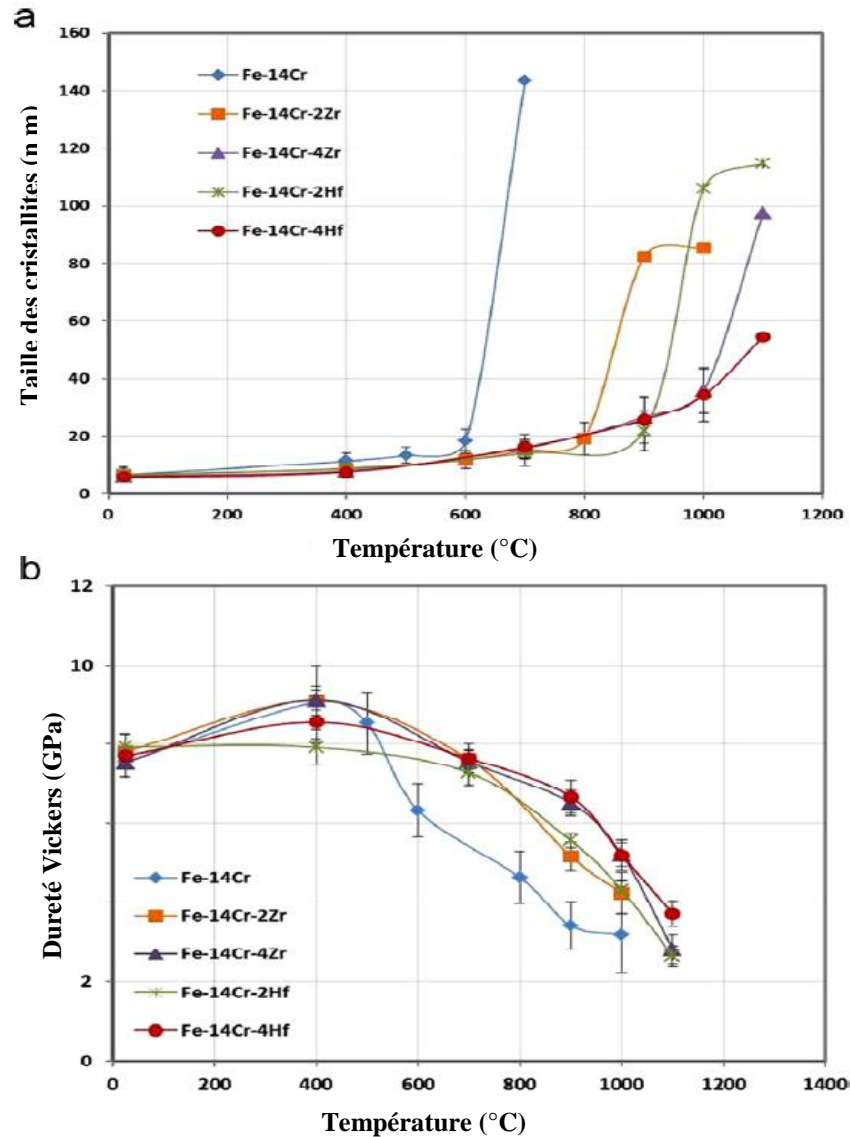


Figure II.11. Evolution de la taille des cristallites(a) et de la microdureté Vickers(b) en fonction de la température de recuit pour les différentes compositions du mélange Fe-14Cr-Hf/Zr [62].

Comme le montre la figure II.11.a. le caractère nanométrique des cristallites est quasiment conservé après frittage pendant 1 heure aux températures inférieures à 600 °C. La taille des cristallites du mélange Fe-14%Cr, initialement inférieure à 10 nm (après broyage pendant 20 heures), passe à 145 nm après frittage à 700°C. Cette importante augmentation, cristallites 14 fois plus volumineuses, est réduite de près de la moitié grâce à l'ajout de 2% de

Zr. Avec un ajout de 4% Hf ou de Zr, les cristallites n'augmentent en volume que près de 2 fois après frittage à 1000°C.

Toutefois, l'ajout de Hf/Zr fait que la dureté diminue progressivement par rapport à l'alliage sans addition. Ceci même si aucune autre phase n'est détectée après frittage dans cette gamme de températures.

En analysant les diagrammes d'équilibres des alliages Fe-Zr et Fe-Hf, nous constatons que la solubilité limite de ces deux éléments dans le fer est très faible. Ce qui indique qu'une fraction de l'excès d'atomes de soluté est isolée dans les joints de grains et peut provoquer une stabilité thermodynamique des cristallites. La résistance à la pénétration peut, quant à elle, être légèrement affectée du fait que des mouvements relatifs des cristallites lors de la sollicitation mécanique peuvent être facilités par les joints contenant davantage d'atomes de Zr et Hf. En effet, l'ajout de 4% Hf/Zr permet de stabiliser les nanocristallites de l'alliage pendant le frittage à des températures inférieures à 1000°C tout en maintenant une dureté de l'ordre 5,2 GPa. Pour une température plus élevée (1100°C), le Hf semble permettre un meilleur compromis puisque la taille des cristallites est conservée tout en maintenant la dureté à sa valeur maximale.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre III

Matières premières et procédures expérimentales

Chapitre III

Matières premières et procédures expérimentales

III.1. Matière premières

Pour synthétiser un matériau nanostructuré à base de fer-chrome (Fe-Cr) par broyage à haute énergie, nous avons utilisé deux poudres métalliques de Fe et de Cr dont la provenance, les compositions et puretés sont indiquées dans le tableau III.1.

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

Poudre	Fournisseur	Pureté	Impuretés (% en masse)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
fer	Riedel-Dehaën	99%	As = 0,0005% Cu = 0,02% Mn = 0,05% Ni = 0,05% Pb = 0,002% Zn = 0,01%	55,85
chrome	Riedel-Dehaën	98-99%	Al = 0,2% Fe = 0,3% P = 0,01% Si = 0,1%	52,00

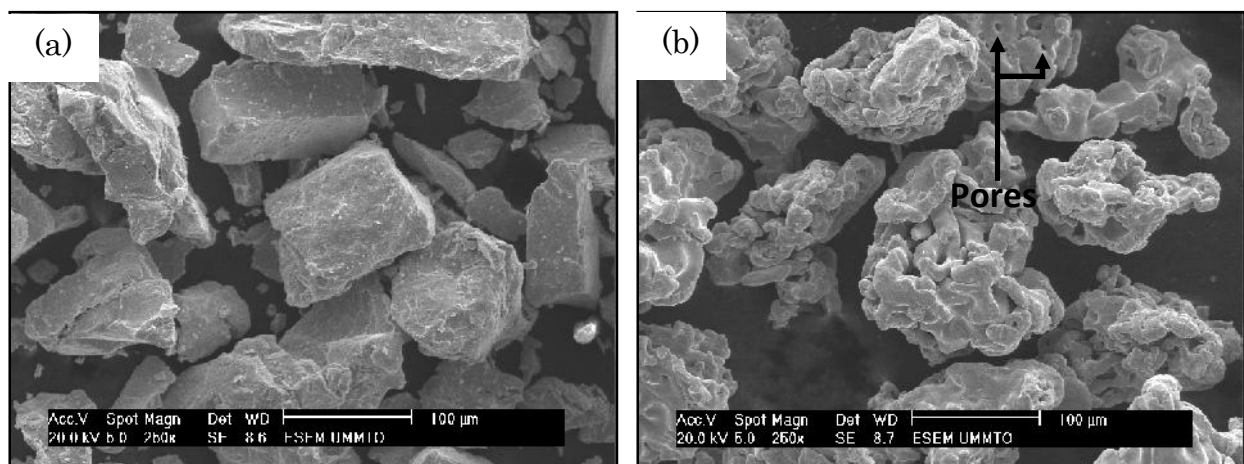
III.1.1. Morphologie des particules de départ

La morphologie des particules de poudres initiales Fe et Cr est mise en évidence par observation au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. La figure III.1 montre les micrographies obtenues. Nous constatons que les particules de Cr (Fig. III.1.a) présentent des formes polyédriques ressemblant à des pierres. Les particules de Fe semblent constituées d'agglomérats de plus petites particules de forme irrégulière. Cette agglomération fait former des vides (pores) entre particules lesquelles présentent parfois de micropores dans leur volume de forme relativement arrondie.

La poudre de graphité utilisée a été également caractérisée par microscopie électronique à balayage, l'ensemble des micrographies MEB ont été obtenus en mode électrons secondaire et représentées dans la figure III.1.c .d

Comme le montre la figure III.1.c, obtenue avec un grossissement de 250 fois, la poudre du graphite présente des structures sous forme de feuillets hexagonaux non compacts, nommé graphène. Elle se présente aussi sous forme de diverse taille.

La même micrographie a été obtenue avec un autre grossissement (*Fig.III.1.d*) montre que les particules du graphite révèlent un état de surface lisse avec la présence des microporosités.



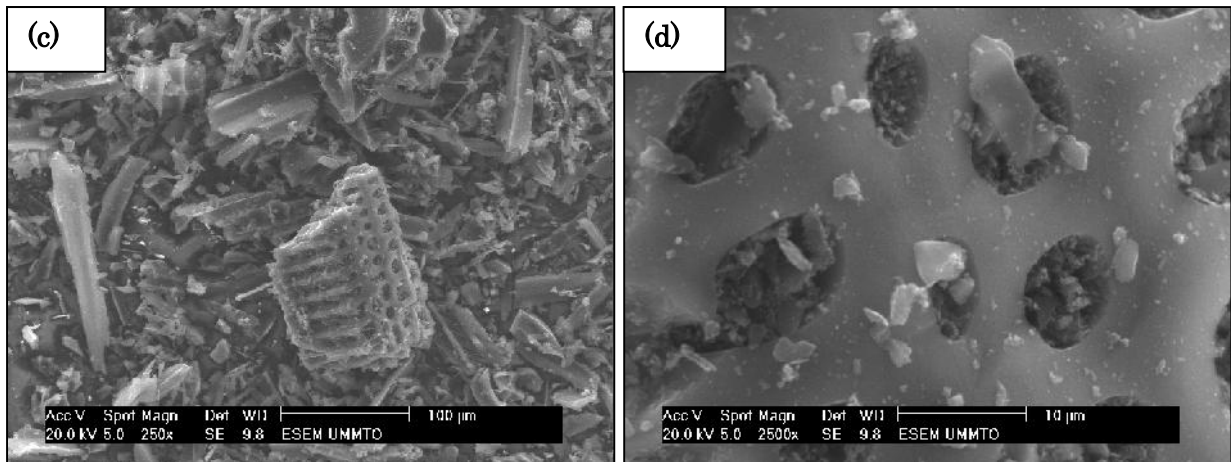
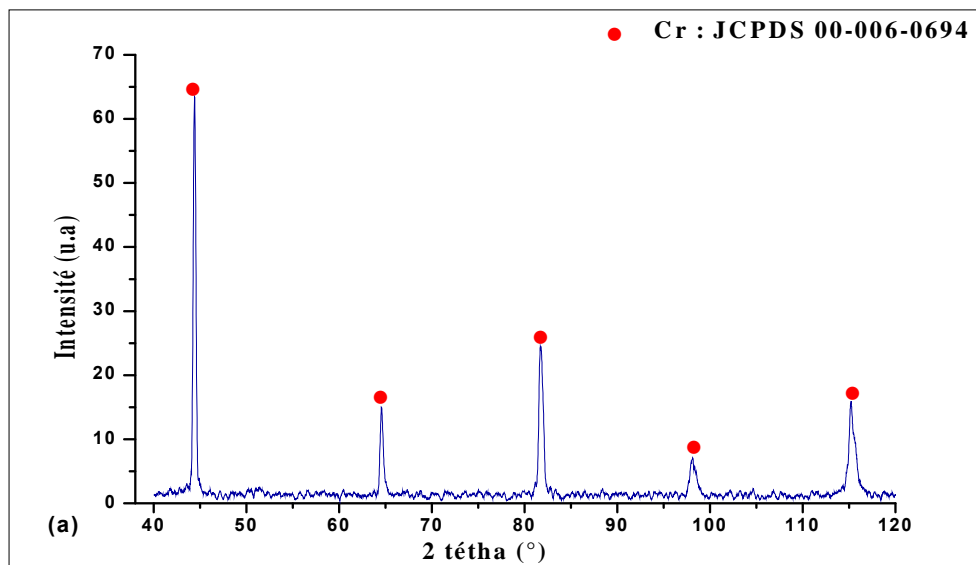


Figure III.1. Micrographies MEB des poudres initiales : (a) Cr, (b) Fe, (c, d) C.

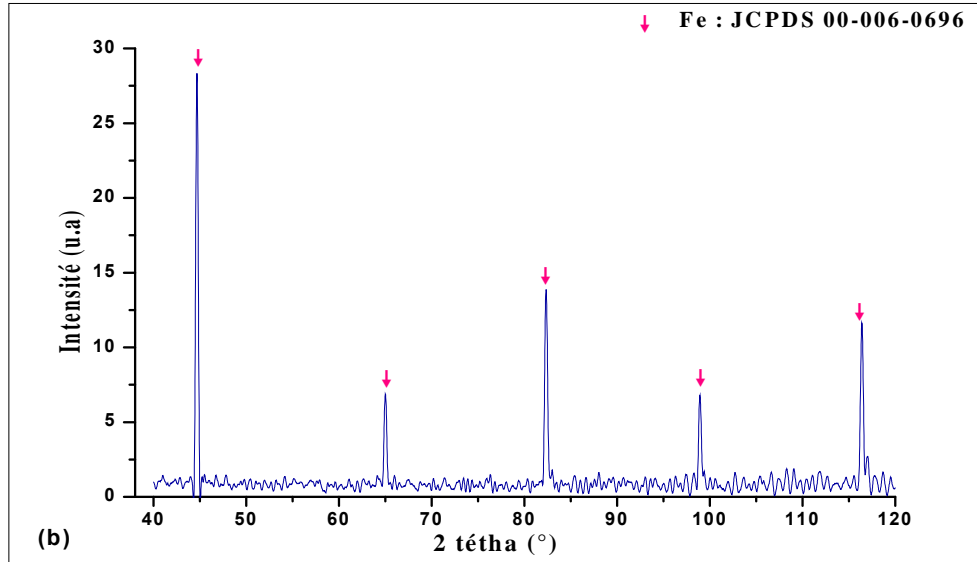
III.1.2. Analyse DRX des poudres de départ

La figure III.2.a montre le diffractogramme des RX de la poudre de chrome utilisée. Ce diffractogramme présente des pics de diffraction caractéristiques du Cr, un métal qui cristallise dans la structure cubique centrée avec un paramètre de maille $a = 2,8839\text{\AA}$ (fiche JCPDS 06-0694).



La figure III.2.b présente le diffractogramme de la poudre de fer. Nous constatons la présence des pics de diffraction correspondant à ceux du Fe (JCPDS 06-0696), métal cristallisant dans la structure cubique centrée avec un paramètre de maille

$a = 2,8664 \text{ \AA}$. Pour les deux poudres analysées, Fe et Cr, nous constatons l'absence de tout autre pic de diffraction propre à une phase autre que le métal en question.



La figure III.2.c présente le diffractogramme de la poudre du graphite caractérisée par diffraction des rayons X dans l'intervalle de 10 à 90 degrés. Nous constatons la présence seulement des pics de diffraction correspondant à ceux du C (JCPDS 00-023-0064) ce qui témoigne de la bonne pureté de la poudre utilisée.

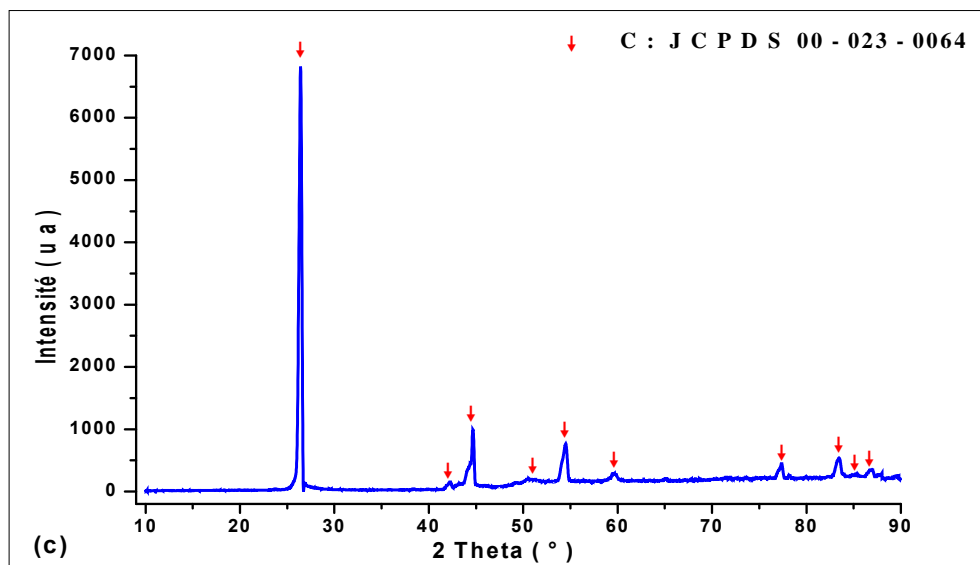


Figure III.2. Diffractogrammes des poudres initiales : (a) Cr, (b) Fe, (c) C.

III.2. Procédures d'élaboration

III.2.1. Le broyage à haute énergie

Pour effectuer les opérations de broyage à haute énergie des poudres Fe-Cr, nous avons choisi un broyeur planétaire de laboratoire, de type MiniMill 2. Ce broyeur est équipé de deux compartiments de broyage (pour les jarres) et permet d'atteindre des vitesses de 600 tr/min. La figure III.3 montre un schéma de principe du broyeur planétaire.

Dans ce broyeur, le broyage des particules se fait essentiellement suite aux impacts répétés de billes à haute énergie cinétique. Lors de la rotation du broyeur, les billes de broyage, massives et très énergiques par rapport aux particules de poudre, subissent des chocs violents par impacts des unes contre les autres ainsi que contre la surface interne (paroi) de la jarre de broyage. Les particules de poudre, de très faibles dimensions (μm^3) comparativement à celles des billes (cm^3), subissent alors des contraintes de compression très élevées et ce à des fréquences élevées. Le broyage en mode planétaire consistant à faire tourner le disque-plateau dans un sens et les jarres –sur elles-mêmes– mais en sens inverse permet de multiplier la fréquence des chocs vu que ce système augmente la probabilité de présence des particules dans les zones à forte probabilité d'impact bille-bille et bille-paroi de la jarre. Ceci ajouté au fait que le mouvement relatif des billes par rapport aux jarres se trouve favorisé. Ainsi, les vitesses élevées de rotation du plateau et celles de déplacement des billes de broyage à l'intérieur de la jarre font que les particules subissent d'importantes déformations, se fragmentent, les fragments (voir les particules) se soudent les uns aux autres, se désagglomèrent, se pulvérisent par des chocs multiples et incessants dans toutes les directions pour constituer, au bout d'une certaine durée de traitement, des particules nanostructurées.

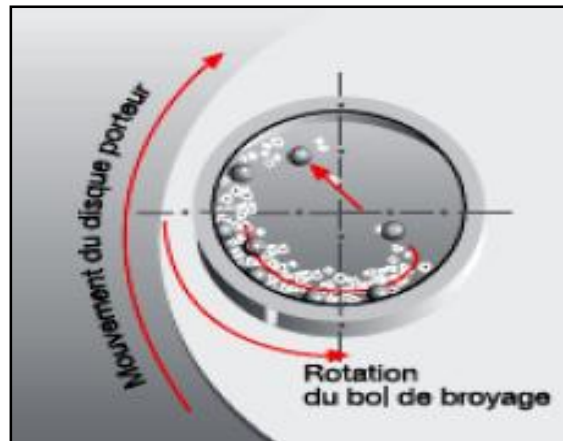


Figure III.3. Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire à billes.

III.2.2. Paramètres de broyage

Pour élaborer le mélange Fe-Cr nanostructuré par broyage à haute énergie, nous avons choisi les paramètres de broyage mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres du broyage.

Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	Acier inoxydable
Diamètres des billes	4 – 10mm
Masse totale des billes	181,799gr
Rapport massique, masse poudre/billes	1/10
Masse des éléments constitutifs du mélange Fe20%Cr	Fe : 14,543gr Cr : 3,635gr
Atmosphère de broyage	Argon
Durées de broyage	1h, 3h, 6h, 10h, 15h, 20h, 30h, 40h, 50h

III.2.3. Procédures de broyage

A l'aide d'une balance analytique de précision (de type KERN ABT 100-5M), nous avons préparé des mélanges Fe20%Cr de masse 18,179g (soit 14,543g de Fe et 3,635g de Cr). Après homogénéisation des mélanges dans un agitateur-turbula, nous avons placé le mélange dans la jarre de broyage contenant les

billes. Après fermeture, la jarre est tirée au vide puis remplie d'argon afin de minimiser les risques de formation d'oxydes lors du broyage.

L'opération de mise sous argon est réalisée à l'aide du dispositif illustré sur la figure III.4. Elle s'est déroulée comme suit :

- Réglage du débit d'argon sortant de la bouteille par souci d'économie de gaz et de sécurité. Il est question d'éviter toute surpression dans le circuit et, par conséquent, l'éjection du couvercle de la jarre lors de son remplissage par le flux gazeux.
- Fermeture du robinet du manomètre 2 (Fig. III.4) et ouverture de la bouteille d'argon.
- Ouverture, de manière progressive, du robinet du manomètre 2 jusqu'à manifestation d'un faible débit. Maintien du robinet du manomètre 2 dans cette position et fermeture de la bouteille d'argon et branchement du circuit.
- Extraction de l'air contenu dans la jarre (mise sous vide) en commençant d'abord par l'air emprisonné dans les tuyaux (entre la vanne 2 et la pompe à vide et entre la vanne 3 et la bouteille d'argon) puis dans l'ensemble du circuit (la jarre) en ouvrant le robinet 1. Une fois le vide atteint, la jarre est de nouveau isolée et la pompe éteinte.
- Remplissage de la jarre d'argon en contrôlant le débit afin d'éviter une éventuelle surpression en argon dans la jarre.

La jarre est ensuite récupérée et mise dans le broyeur. On procède alors à la saisie des paramètres du programme à savoir la vitesse de rotation des jarres (300tr/mn) le mode de broyage(simple) et durée du traitement et, enfin, au lancement de l'opération.

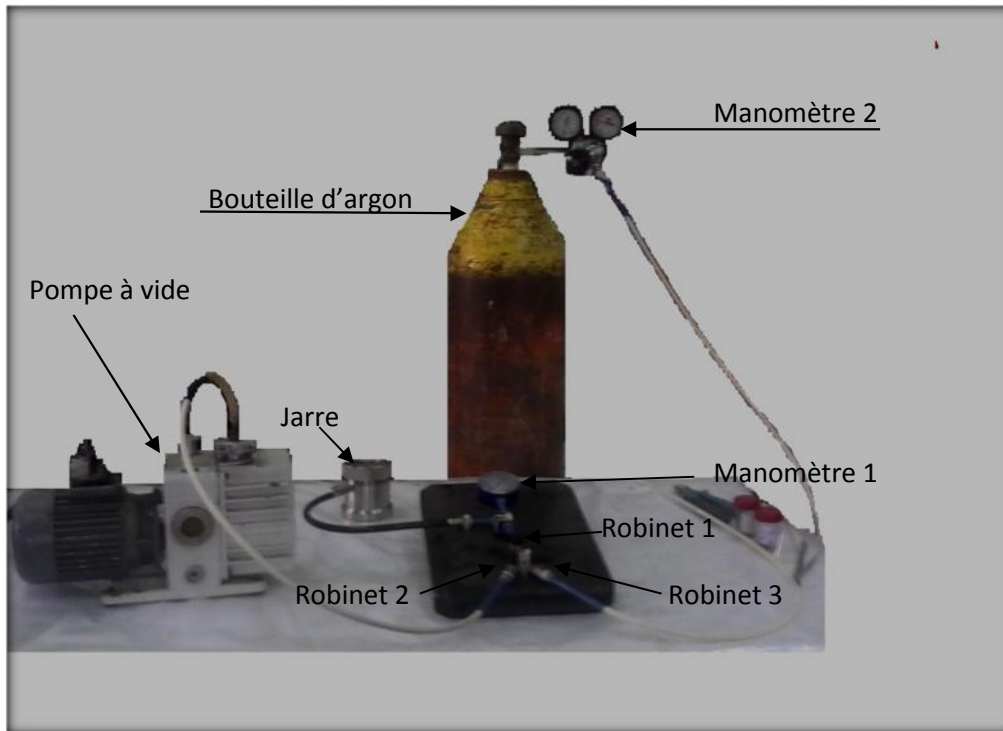


Figure III.4. Dispositif de mise sous argon.

III.3. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage

III.3.1. La compaction uniaxiale à froid

Après pesée, homogénéisation et broyage, la poudre est transformée en pastille par compaction uni-axiale à froid au moyen d'une pastilleuse cylindrique et d'une presse hydraulique (Fig.III.5).

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique en acier traité de diamètre intérieur 13mm dans lequel coulissent deux pistons sous l'effet de la pression exercée par la presse hydraulique. La pression de compactage utilisée est de 450 MPa.



Figure III.5. Photographie de la presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons

III.3.2. Frittage

Le frittage de nos échantillons a été réalisé au moyen d'un four tubulaire de frittage fabriqué au laboratoire LEC2M. Ce four, schématisé sur la figure III.6 permet de réaliser des cycles de traitement thermique jusqu'à 1400°C sous atmosphère contrôlée (vide, gaz neutre ou air). La bonne exécution du programme de chauffe est assurée au moyen d'un régulateur de marque Eurotherm qui agit sur un gradateur contrôlant l'allumage des éléments chauffants. Ces derniers sont des résistances en MoSi_2 , en forme U, montés autour du tube borgne du four, en alumine dense, et plongés dans le creux du corps d'isolation thermique constitué de laine d'alumine compactée. Le porte échantillon, également en alumine, est disposé au bout d'une tige montant du bas jusqu'à hauteur de la zone chaude du tube. Pour éviter la détérioration des zones de raccordement alumine-pièces métalliques ainsi que les joints d'étanchéité du four, ces zones sont refroidies pendant le traitement thermique par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide.

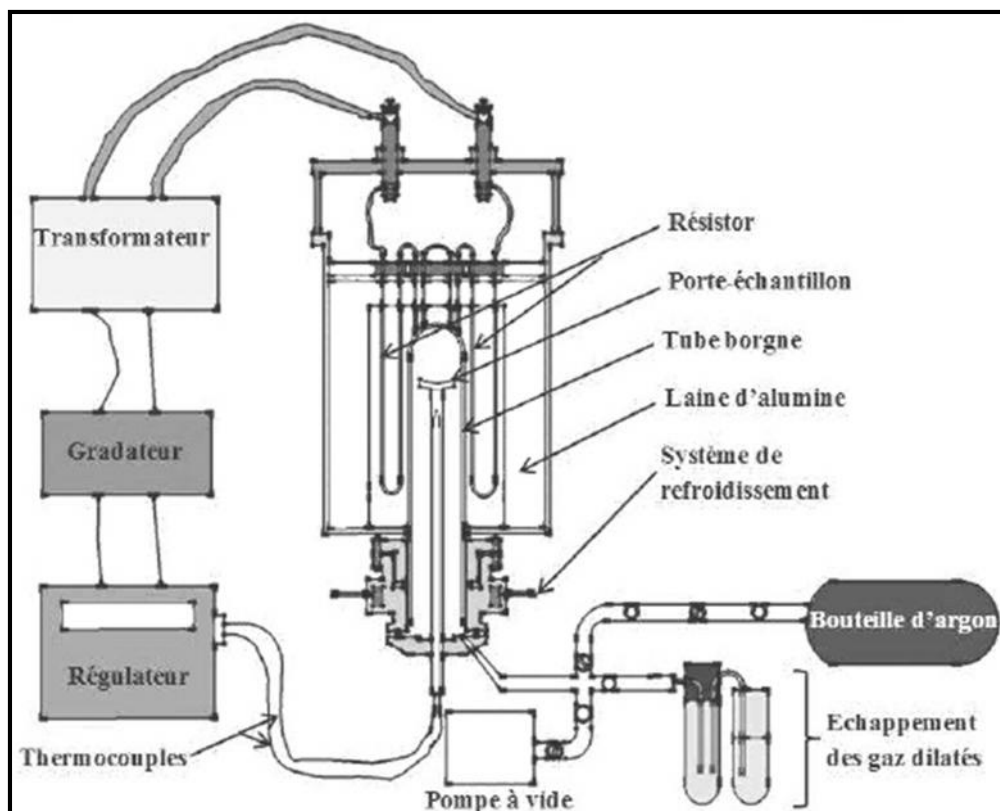


Figure III.6. Schéma du four de frittage

L'opération du frittage est menée en procédant comme suit :

- Mise en place de l'échantillon (sur le porte échantillon),
- Lancement du système de refroidissement en actionnant la pompe à eau,
- Mise sous vide en enclenchant la pompe à vide,
- Remplissage du four d'argon en envoyant un faible débit (la pression de gaz est indiquée à l'aide d'un manomètre). La pression d'argon dans le four doit être de l'ordre de la pression atmosphérique. Le gaz en surpression est évacué au moyen d'une soupape d'huile,
- Saisie des données du cycle thermique sur le régulateur (vitesse de chauffe, température et durée de frittage, vitesse de refroidissement) et lancement du programme.

Dans notre travail, les traitements thermiques de frittage de nos échantillons ont été effectués à des températures de 1100°C, 1200°C et 1300°C pendant 1h.

III.4. Techniques de caractérisation

Pour nous assurer de la fiabilité des résultats de caractérisation structurale et microstructurale par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons ont été polis jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

III.4.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique des échantillons, qu'ils soient solides ou à l'état de poudre. Elle est basée sur le phénomène de diffraction des rayons X par le matériau qui a lieu lorsque ce dernier se présente à l'état cristallin et que sa position géométrique par rapport au faisceau incident des rayons X satisfait les conditions de diffraction.

III.4.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement X monochromatique avec la matière ordonnée produisant une figure de diffraction caractéristique du réseau cristallin du matériau étudié. La diffraction des rayons X se produit à partir des plans atomiques des cristaux du matériau étudié lorsque la condition de Bragg est satisfaite (*Fig. III. 7*). Cette condition se traduit par l'équation :

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

Où $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire (distance entre deux plans successifs de la même famille d'indices (hkl)), θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n un nombre entier représentant l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X (de l'ordre des distances interatomiques).

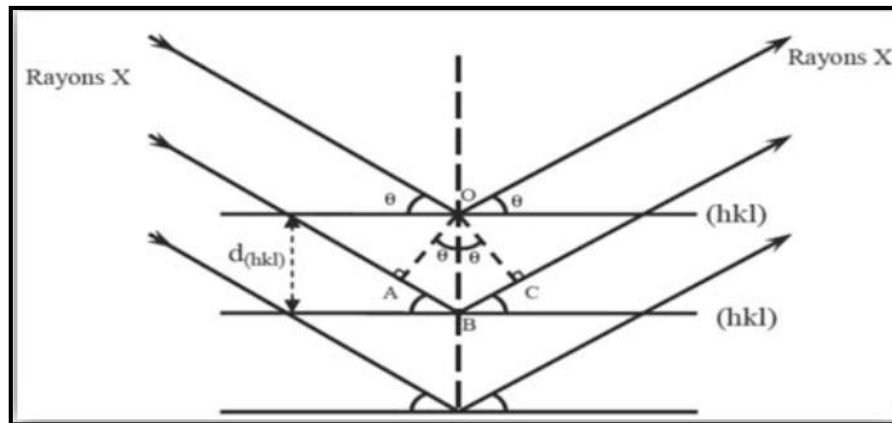


Figure III.7. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller (hkl) .

III.4.1.2. Les différents éléments constitutifs d'un diffractomètre des rayons X

Le diffractomètre est un appareil qui permet de faire la mesure de la diffraction d'un faisceau de rayons X par le matériau à étudier. Il est constitué de principalement de cinq parties :

- Générateur de rayons X
- Monochromateur
- Collimateur
- Goniomètre
- Détecteur des RX
- Ordinateur et dispositifs électroniques de commande, d'acquisition et de traitement des résultats

a) Générateur de rayons X

Il existe plusieurs types de générateurs de rayons X dont le principe de fonctionnement est le même. Dans ces générateurs, appelés tubes à rayons X, une haute tension électrique (de l'ordre de quelques dizaines de kV) est établie entre deux électrodes (*Fig. III.8*). Il se produit alors l'émission d'un faisceau d'électrons très énergétiques (accélérés) de la cathode vers l'anode (appelée aussi anticathode ou cible). Lors de l'interaction entre ces électrons incidents et les atomes de la cible, il se produit l'émission d'un rayonnement X polychromatique (intervalle

continu de longueurs d'onde) dont des pics du spectre continu sont caractéristiques du métal de la cible.

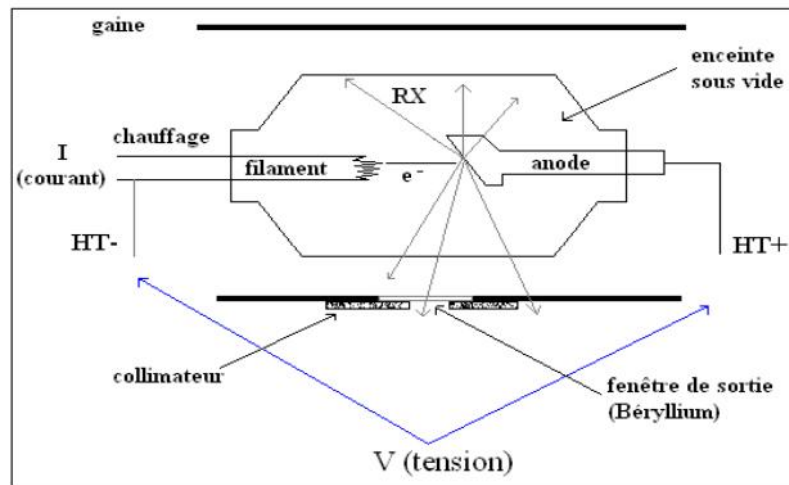


Figure III.8. Schéma illustrant le principe de la production des rayons X.

b) Le monochromateur

Le but de cet élément est de sélectionner le faisceau de rayons X à exploiter du reste du faisceau polychromatique. Un monocristal agissant comme une fenêtre laisse échapper du tube le seul rayonnement d'une longueur d'onde donnée (monochromatique). Donc à partir d'un rayon polychromatique en entrée du monochromateur, on obtient en sortie de celui-ci des rayons monochromatiques.

c) Le collimateur

Le faisceau de rayons X monochromatique issu du monochromateur étant dévié, le collimateur sert à « recentrer » le faisceau de rayons X sur l'échantillon.

d) Le goniomètre

Le goniomètre est un dispositif mécanique permettant le positionnement angulaire synchronisé et précis du tube émetteur de rayons X et du détecteur ainsi que de l'échantillon. Le goniomètre est asservi au moyen d'un automate programmable, contrôlé par ordinateur, et est conçu de sorte que les mouvements des éléments constitutifs actionnés au moyen de moteurs pas à pas soient très précis.

Il existe plusieurs types de goniomètres : goniomètres à deux cercles, à trois ou à quatre cercles. On utilise chaque type de goniomètre selon les besoins de l'expérience.

Dans le cas d'un diffractomètre équipé de goniomètres à deux cercles, ce dernier permet de contrôler l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon, angle θ en configuration Bragg-Brentano, et l'angle appelé 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (détecté). On peut distinguer deux types de configurations : θ - 2θ et θ - θ , comme illustré sur la figure III.9.

- Configuration θ - 2θ (thêta-deux thêta) : le tube à rayons X est fixe, l'échantillon se déplace d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ (Fig.III.9.a); c'est la configuration la plus courante.
- Configuration θ - θ (thêta-thêta) : l'échantillon reste fixe (horizontal), le tube et le détecteur se déplacent de manière symétrique d'un angle θ (Fig.III.9.b).

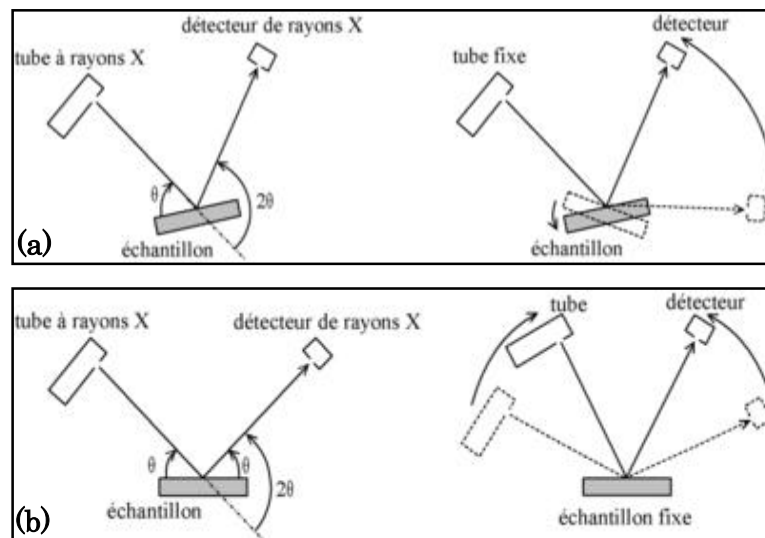


Figure III.9. Différents types de configuration : (a) configuration θ - 2θ ,
(b) configuration θ - θ .

e) Le détecteur

Le détecteur permet de mesurer l'intensité des rayonnements X diffractés par le matériau. Généralement on peut différencier 3 grandes catégories des détecteurs à rayons X : les détecteurs ponctuel à scintillation, les détecteurs à gaz et les détecteurs semi-conducteurs.

- Les détecteurs ponctuels à scintillation

Le principe d'un détecteur à scintillation repose sur la conversion des photons X en photons visibles dans un scintillateur (cristal fluorescent), cristal produisant des photons visibles lorsque il absorbe un photon X. A titre d'exemple on peut citer l'iodure de sodium NaI (*Fig. III.10*).

Les photons visibles générés par le scintillateur sont ensuite transformés en électrons par effet photoélectrique à l'aide d'une photocathode. Afin de permettre l'accélération des photoélectrons, des dynodes successives ont été introduites dans le photomultiplicateur de telle sorte que la différence de potentiel entre chaque deux dynodes voisines est de l'ordre de 100 volt. L'amplification des photoélectrons mène à la création d'une impulsion électrique aux bornes de la résistance R, qui sera ensuite discriminée et comptée [63].

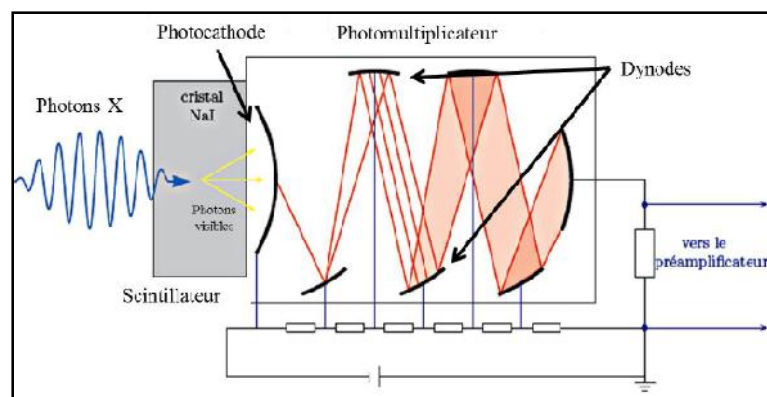


Figure III.10. Schéma illustrant le principe d'un détecteur de rayons X à scintillation.

- Les détecteurs à gaz

Se sont des détecteurs dans lesquels les rayons X ionisent un gaz rare. Les électrons produits lors de cette ionisation seront ensuite collectés sur une anode, créent ainsi une impulsion à travers une résistance R. Ces impulsions sont comptées. L'amplitude des impulsions est proportionnelle à l'énergie des photons détectés c.-à-d plus l'énergie est importante, plus l'amplitude sera importante.

- les détecteurs semi-conducteurs

Le principe d'un détecteur semi-conducteur consiste en premier lieu à imposer un champ électrique sur un détecteur. Suite à l'absorption d'un photon de rayon X par le semi-conducteur (*Fig III.11*), des porteur de charges vont donc apparaitre et migrent vers les électrodes métalliques où ils vont induire un signal électrique mesurable [64].

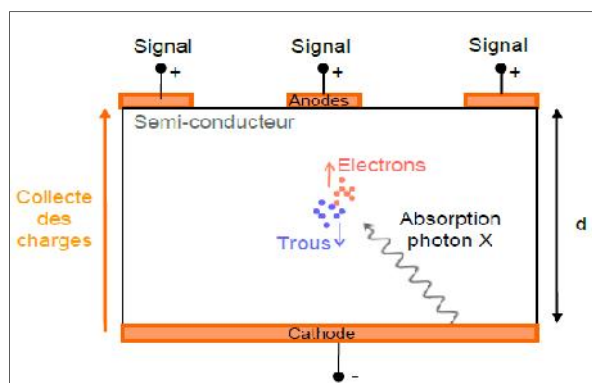


Figure III.11. Schéma illustrant le principe d'un détecteur semi-conducteur.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un appareil de type *Bruker AXS D8 Advance* équipé d'une anticathode de cuivre (longueur d'onde $1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur à scintillation dans une configuration θ - 2θ (*Fig. III.12*).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée dans le domaine de balayage (30° - 120°) avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'exposition par pas de 1 seconde. Les diffractogrammes ont été préalablement traités au moyen du logiciel High score, notamment pour l'identification des phases et les mesures des valeurs caractéristiques des profils de raies.

L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. L'identification des phases présentes dans le composé se fait au moyen d'un logiciel qui permet de faire une comparaison entre les raies de diffractogramme expérimental et celles d'une base de données répertoriées dans des fichiers JCPDS.



Figure III.12. Photographie du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance.

III.4.1.3. Méthodes d'analyse des profils des raies

La mesure de la taille des cristallites et du taux de microdéformations par l'analyse des profils des raies a fait l'objet de plusieurs études ayant abouti à des méthodes de calcul. Parmi ces méthodes, on peut citer [65] :

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

III.4.1.4. Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale

La méthode utilisée dans notre travail est la méthode de la largeur intégrale. Cette méthode traduit deux effets qui peuvent intervenir simultanément lors de la diffraction des cristaux contenant des défauts volumiques. La figure III.13 montre l'allure d'un pic de diffraction.

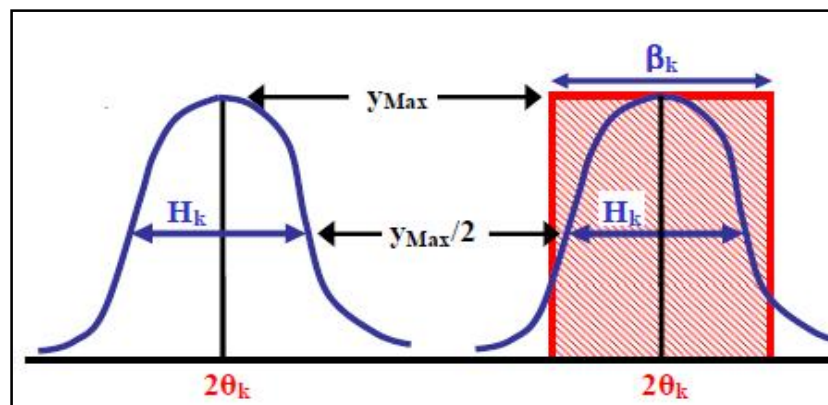


Figure III.13. Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale.

H_k ou FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic.

β_k : la largeur intégrale définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{Max} et de même surface S que le pic :

On a alors :

$$\beta_k = S/y_{Max} \text{ avec } S = \int_{2\theta} y \, d(2\theta) \text{ [66].}$$

Les deux effets influençant l'allure du pic de diffraction sont [67] :

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

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

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

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

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

D : Taille apparente des cristallites ;

θ : Angle de diffraction ;

β^M : Largeur intégrale due aux microdéformations ;

ϵ : Taux de microdéformation.

Afin de séparer les deux effets (taille des cristallites et taux de microdéformations), Williamson et Hall [68] ont proposé dès 1953 un modèle qui décrit que ces effet suivent une fonction lorentzienne qui permette de déterminer si l'élargissement des pics de diffraction est dû principalement à la taille des cristallites ou bien aux microdéformations. En effet la convolution de ces deux fonctions donne naissance aussi à une autre fonction dite de Lorentz et la largeur intégrale pure est la somme d'un terme associé à l'équation de Scherrer(1) et un autre terme associé à la contrainte(2).

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

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

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

d^* : Distance inter réticulaire en coordonnées réduites.

β^* : Largeur intégrale en coordonnées réduites.

βp : Largeur intégrale pure.

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

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

Le tracé de la courbe de Williamson- Hall donne une droite qui représente les variations de β^* en fonction de d^* . En exploitant l'allure de la droite, on peut facilement déduire la taille moyenne des cristallites qui n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine tandis que le taux de microdéformations correspond à la pente de cette droite représentative.

III.4.1.5. Paramètres influençant sur l'estimation de la taille des cristallites et le taux de microdéformations par diffraction des rayons X (DRX)

La nature de la forme géométrique des raies de diffraction peut être attribuée à de nombreux effets tels que la taille des cristallites, le taux de microdéformations, les fautes d'empilement ainsi que les effets dérivants de la contribution instrumentale des appareillages [69].

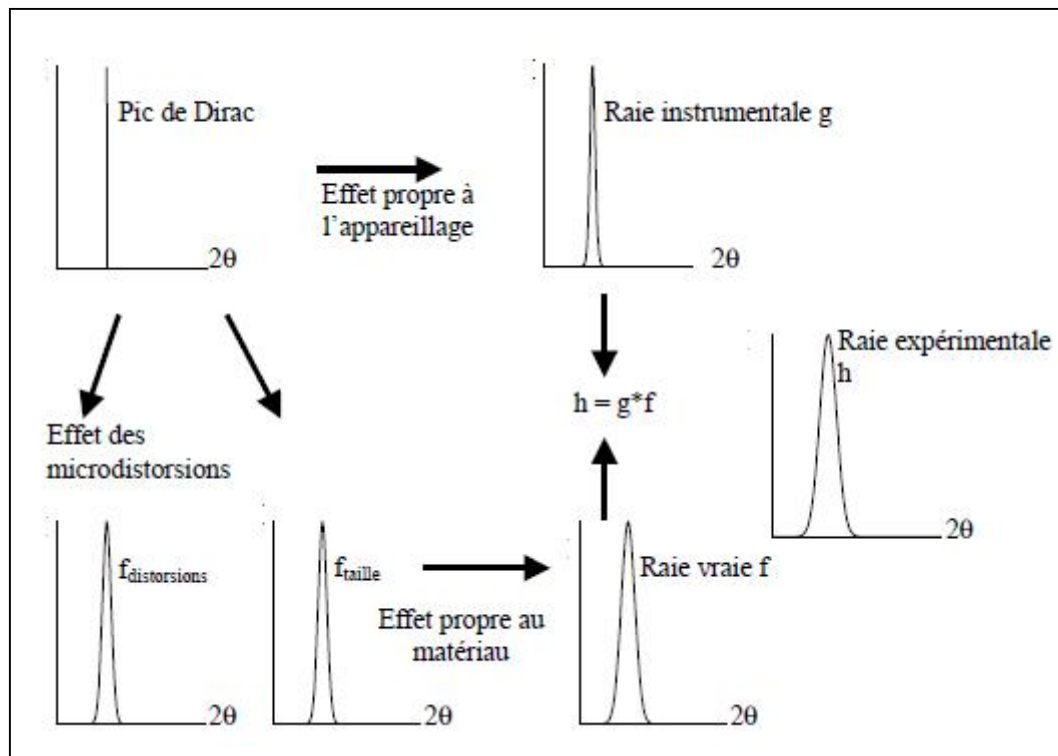


Figure III.14. Schéma illustrant les différents effets contribuant à l'élargissement des raies de diffraction.

III.4.1.6. Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction

Les différentes causes des élargissements des raies de diffraction dues aux instruments peuvent être liées soit à l'origine de la géométrie du faisceau incident ou bien à la forme des fentes de réception. Afin d'éliminer leur contribution à la forme de la géométrie d'un pic de diffraction, il est indispensable de procéder à une correction de celui-ci. Cette contribution instrumentale est extraite à l'aide d'un composé standard ayant un réseau cristallin bien connu et

ne donnant lieu à aucun élargissement ; ceci afin de permettre l'apparition des seuls effets dû aux instruments (la contribution instrumentale).

On définit le facteur de forme ψ de la raie de diffraction par la valeur de sa largeur à mi-hauteur divisé par sa largeur intégrale.

$\Psi = H/\beta$, ce facteur est compris entre les limites 0,6366 et 0,9394 [70].

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

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

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

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

A partir de ces trois cas, on peut différencier trois types de corrections qu'il convient d'utiliser lors de la correction des largeurs intégrales [71].

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

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

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

III.4.2. Microscopie électronique à balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation microstructurale en surface de l'échantillon. Elle permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie, la microstructure et la composition chimique d'un échantillon préalablement préparé. Elle est basée sur l'interaction électron-matière et permet de reproduire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon, résultante essentiellement du

bombardement de ce dernier par un faisceau d'électron tout en balayant sa surface.

Un microscope électronique à balayage est constitué essentiellement de quelques éléments :

- un canon à électrons ;
- une colonne électronique ;
- un détecteur d'électrons secondaires ;
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés ;
- un détecteur de rayons X (EDS X) ;
- un système de visualisation d'image.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électron qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident.

L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface à analyser mène à une émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnement tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, les rayons X (*Fig. III.15*) [72].

- **Electrons secondaire**

Lors d'un choc entre un faisceau d'électrons primaires avec les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté correspond à un électron secondaire. Suite à la faible énergie de ces électrons (environ 50eV), un faisceau d'électrons primaire conduit à l'émission de plusieurs électrons secondaire et ce à partir des couches superficielles proche de la surface.

La profondeur maximale de l'émission de ces électrons est environ 1nm pour les métaux et 10nm pour les isolateurs. Le rôle principal des électrons secondaires consiste à fournir des renseignements sur la topographie des échantillons.

- **Electrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés se sont des électrons résultant essentiellement de l'interaction élastique (l'énergie cinétique totale du système est conservée) des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. L'émission de ces électrons se fait à une grande profondeur et avec une faible perte d'énergie. Ce qui leur donne une énergie relativement élevé comparativement aux électrons secondaires.

Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon. En effet les atomes les plus lourds (qui contiennent un grand nombre de protons) conduit à une émission d'une grande quantité d'électrons contrairement aux atomes plus légers (ceux qui ont un faible nombre de protons).

L'analyse d'un échantillon en électrons rétrodiffusé permet de différencier une phase d'une autre à partir de contraste de phase. Les zones ayant un nombre atomique élevé vont apparaitre plus brillantes que d'autre. L'objectif principal de cette méthode consiste à mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon.

- **Electrons Auger**

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite

plus externe moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie. Ils permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

- Rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation (le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique) se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

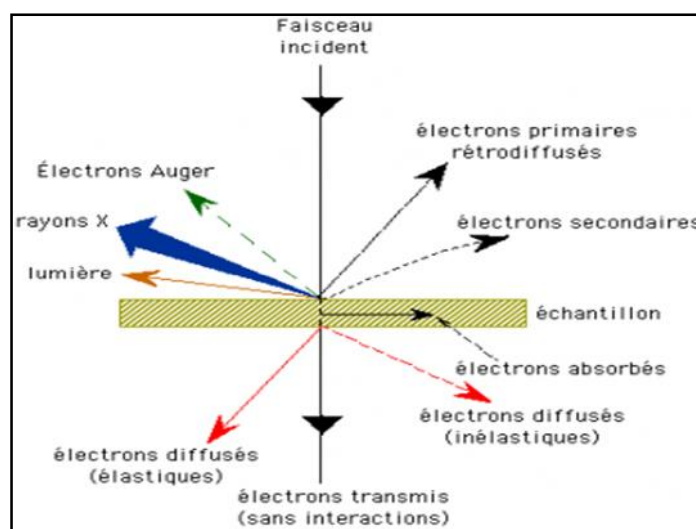


Figure III.15. Schéma illustrant l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Les micrographies des différents échantillons exploitées dans notre travail sont obtenues par le MEB dont dispose l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui est de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène ; couplé à un système complet de micro-analyse par dispersion d'énergies (EDS) (Fig III.16).



Figure III.16. Photographie du MEB Philips ESEM XL 30.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et interprétations : Mélanges Fe-Cr

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et interprétations :

Mélanges Fe-Cr

IV.1. Caractérisation microstructurale du mélange Fe20%Cr

L'ensemble des micrographies du mélange Fe20%Cr broyé pendant différentes durées de broyage ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type *Philips ESEM XL 30*.

Les différentes micrographies représentées sur la figure IV.1 (sur les deux pages suivantes). Ces figures montrent celles obtenues avec un grandissement de 250 fois.

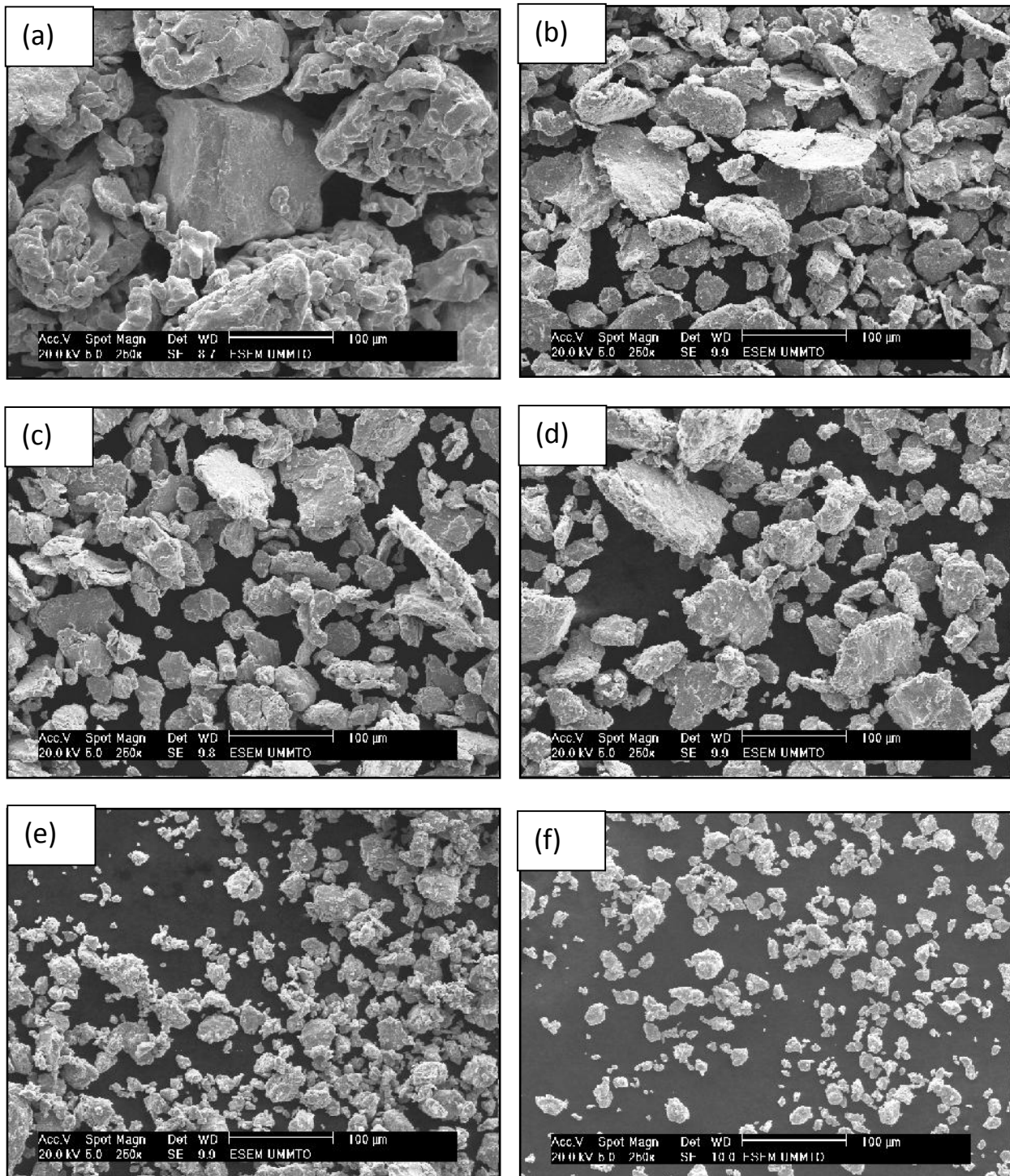


Figure IV.1. Micrographie MEB du mélange Fe₂₀Cr non broyé (a) et broyé 1h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 15h (f).

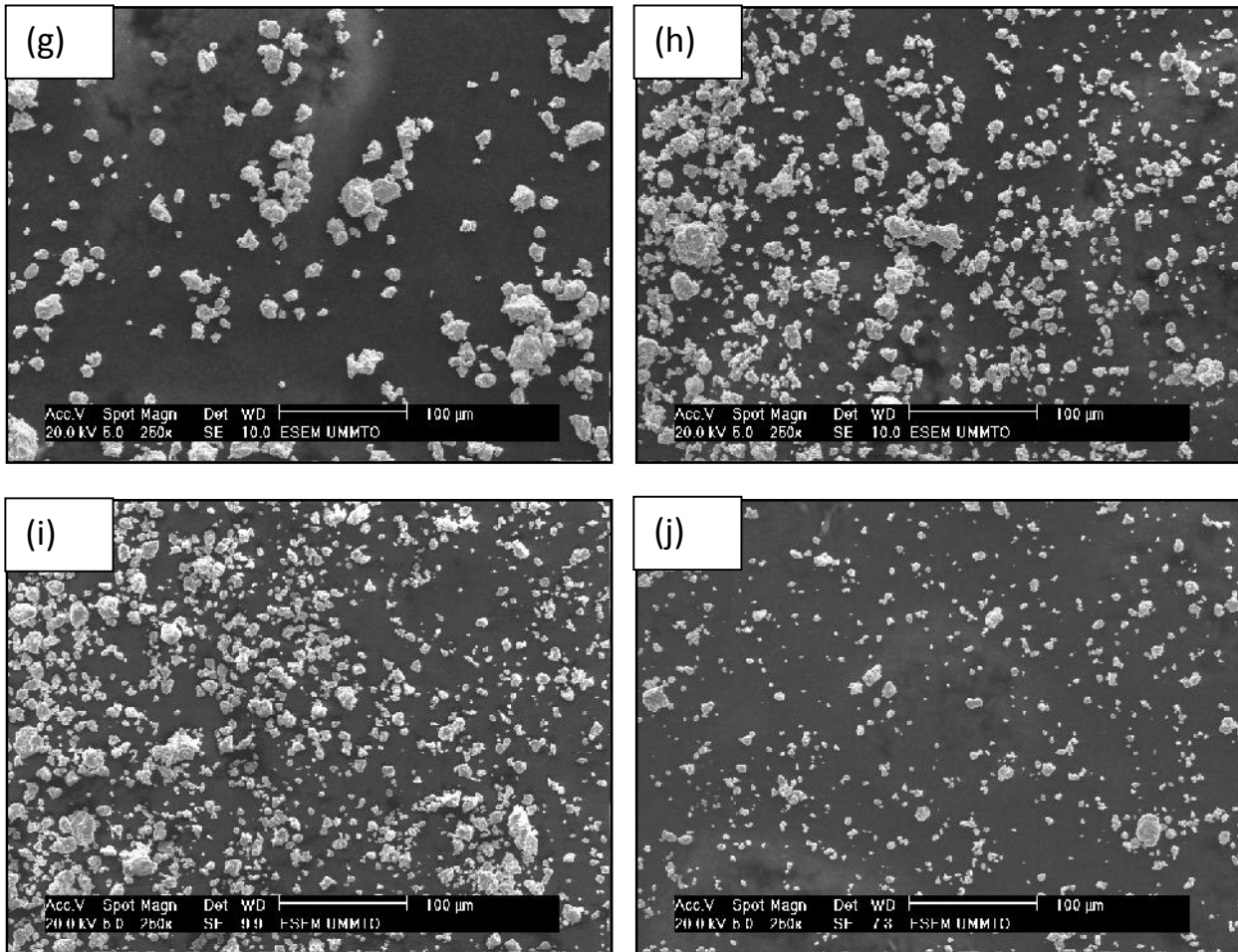


Figure IV.1 (suite). Micrographie MEB du mélange Fe₂₀%Cr broyé 20h (g), 30h (h), 40h (i), 50h (j).

Pour mettre en évidence l'évolution de la morphologie des particules de poudre induite lors du broyage, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage, qui nous a permis par comparaison entre les différentes micrographies obtenues en fonction de temps de broyage de constater que l'aspect microstructurale des particules est parfaitement différent de celui du mélange de poudre initial. En effet, une réduction considérable de la taille moyenne des grains est observée à différents stades de broyage.

Durant les premières heures de broyage, entre 1h et 6h, la morphologie des particules est quasiment aplatie, elles se réarrangent d'une manière à former des structures lamellaires accompagnées d'une séparation claire entre les différents éléments qui constituent le mélange de poudre, ces phénomènes sont constatés lors

des mélanges de poudre ductile-ductile .La différence de taille entre les particules observée à ce stade est liée essentiellement à deux mécanismes qui sont la fragmentation et le frottement. En effet la percussion engendre des particules de grandes tailles, tandis que le frottement conduit à la formation de fines particules. Davantage de broyage, les particules sont fragmentées et l'épaisseur des lamelles décroît progressivement, à ce stade le phénomène de fracture est le plus dominant.

La tendance à la sphéroïdisation des particules est observée à partir de 10h de broyage, avec la formation de la solution solide, il est quasiment impossible de différencier les deux éléments que constitue le mélange initial, puisque des agglomérats de particules sont précipités à ce stade de broyage.

Le prolongement du temps de broyage au-delà de 30h mène à un affinement considérable de la taille des particules, et la microstructure présente un aspect de plus en plus homogène.la taille de particules est répartie suivant un spectre de dimensions nanométriques.

IV.2. Caractérisation structurale du mélange Fe20%Cr par diffraction des rayons X

Le mélange Fe20%Cr élaboré par mécanosynthèse est analysé par la diffraction des rayons X (DRX), les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés dans un large domaine angulaire $30^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ avec un pas de 0,02 et une vitesse d'avancement du détecteur de 1s/pas.

La figure IV.2. Illustre l'ensemble des diffractogramme du mélange Fe20%Cr obtenu en fonction des différents temps de broyage.

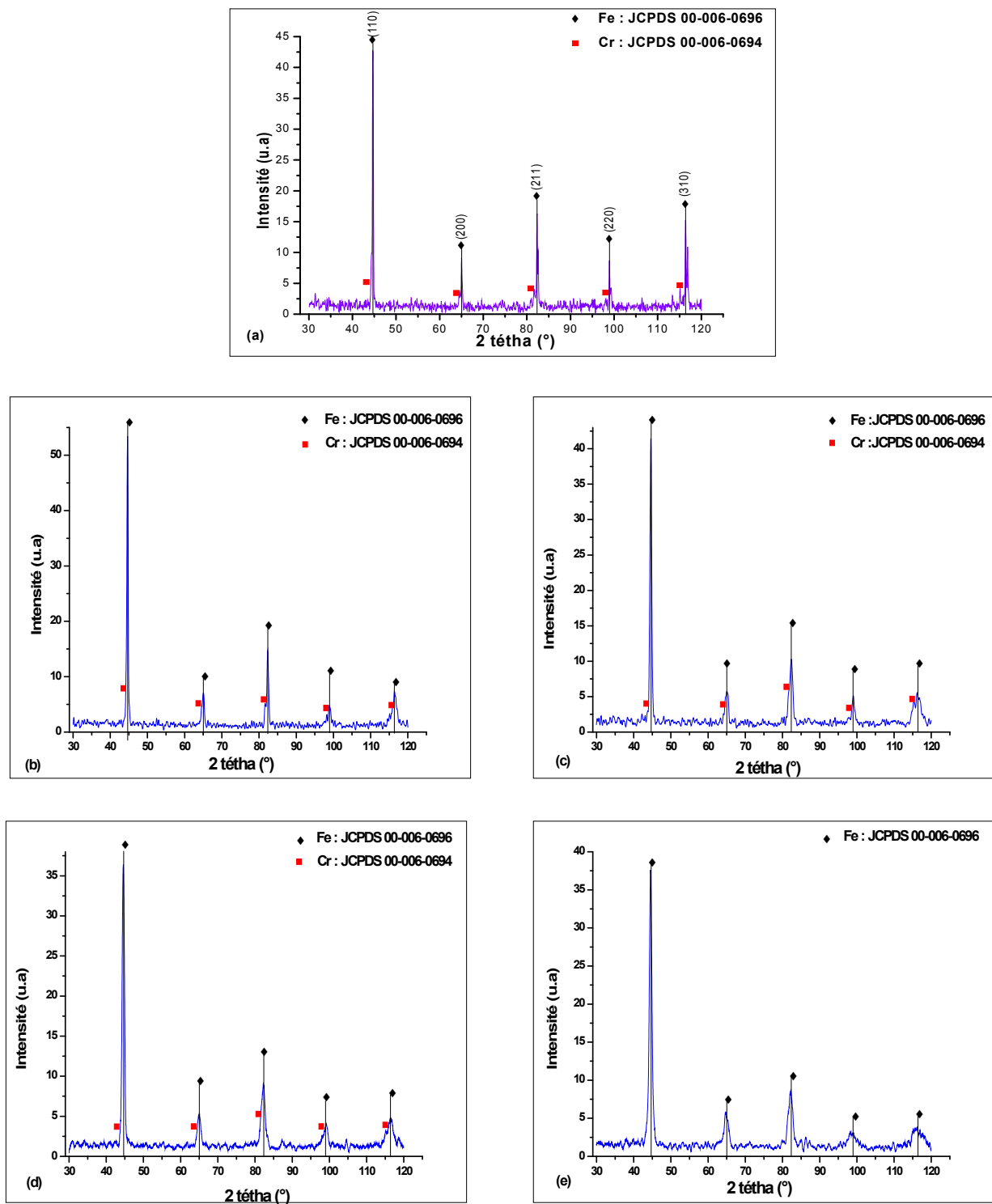


Figure IV.2. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (a) non broyé, (b) broyé 1h, (c) broyé 3h, (d) broyé 6h, (e) broyé 10h.

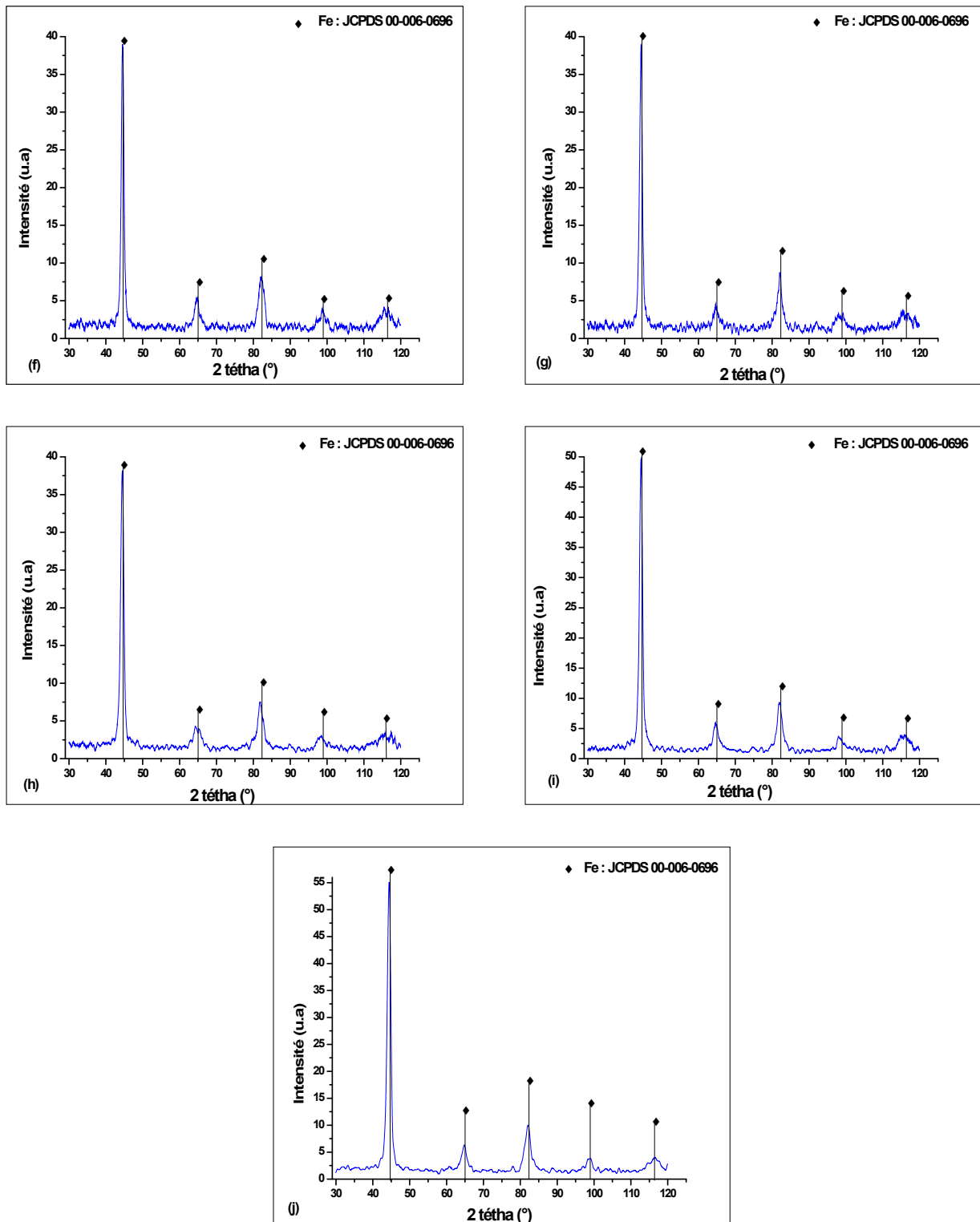


Figure IV.2 (suite). Diffractogrammes du mélange Fe₂₀Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (f) broyé 15h, (g) broyé 20h, (h) broyé 30h, (i) broyé 40h et (j) broyé 50h.

Comme illustré précédemment, le diffractogramme du mélange initial Fe20%Cr non broyé met en évidence seulement les pics de diffraction du fer et du chrome de structure cubique centré, qui sont en accord avec les fichiers JCPDS 00-006-0696 et 00-006-0694 respectivement. Le décalage vers les petits angles est observé pour les pics du fer à partir d'une 1heure de broyage, ceci est attribué au début de la formation de la solution solide de substitution du chrome dans la maille du fer, accompagné d'une augmentation du paramètre de maille qui est la conséquence de la distorsion du réseau cristallin engendré par les déformations plastiques et les défauts d'empilement introduit par le broyage. Afin de visualiser le décalage des pics vers les petits angles nous avons effectué la superposition de tous les spectres obtenus pour les différentes durées de broyage, les résultats obtenus sont illustré dans la figure IV.3.

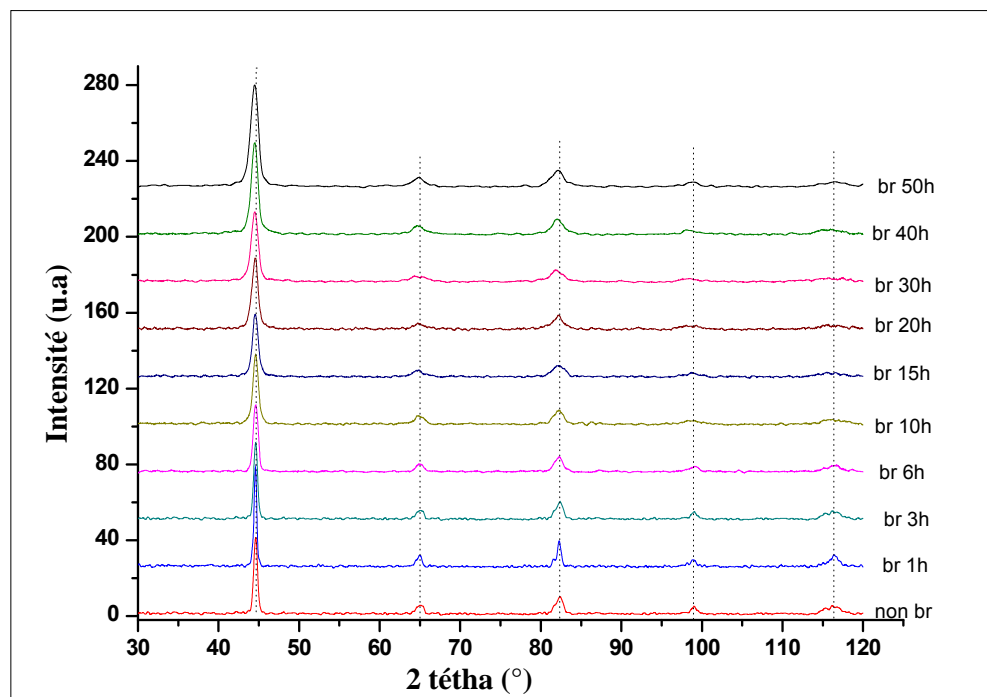


Figure IV.3. Superposition de tout les diffractogrammes du mélange Fe20%Cr

À partir d'une analyse minutieuse des raies de diffraction, on peut constater une diminution progressive de l'intensité des raies due à l'impact du broyage sur les poudres broyées, suivi d'une augmentation graduelle de l'élargissement de celle-ci en fonction du temps de broyage.

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic (110) du fer sur la figure (IV.4) L'agrandissement de celles-ci montre un élargissement accompagné d'un léger décalage ($\Delta\theta$) vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques et du paramètre de maille lorsque le temps de broyage augmente. Ces deux effets sont attribués à la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations à l'intérieur des domaines cohérents.

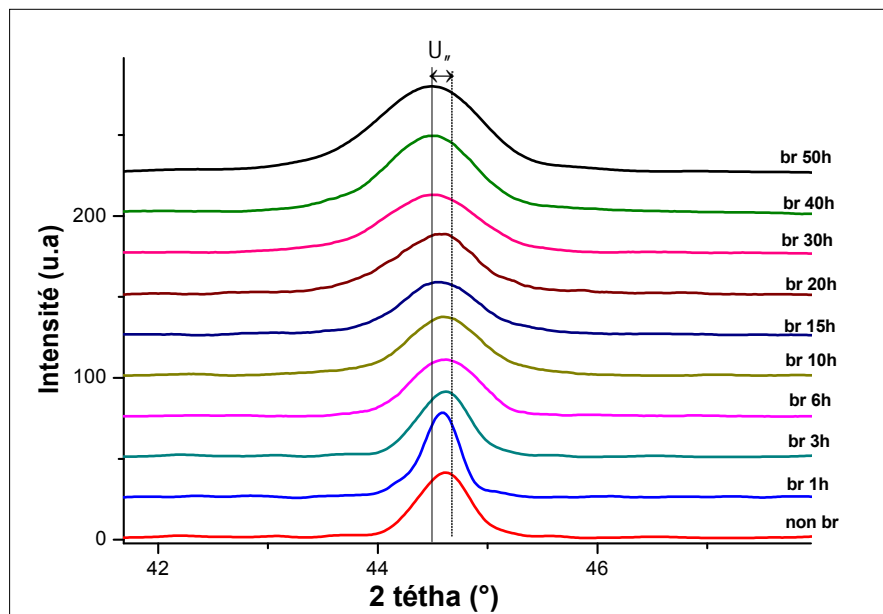


Figure IV.4. Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.

La formation de la solution solide de substitution du chrome dans le réseau du fer est également observée à partir de 6 heures de broyage, ce qui est confirmé par la disparition du pic du chrome. Ce résultat apparait lors de la déconvolution des profils des raies. De plus des micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés témoignent aussi de la disparition des phases liées aux chromes à partir de 6heure.

La figure IV.5 montre un aperçu complet des différents stades dont lesquels la formation de la solution solide du chrome dans la maille du fer s'est déroulée.

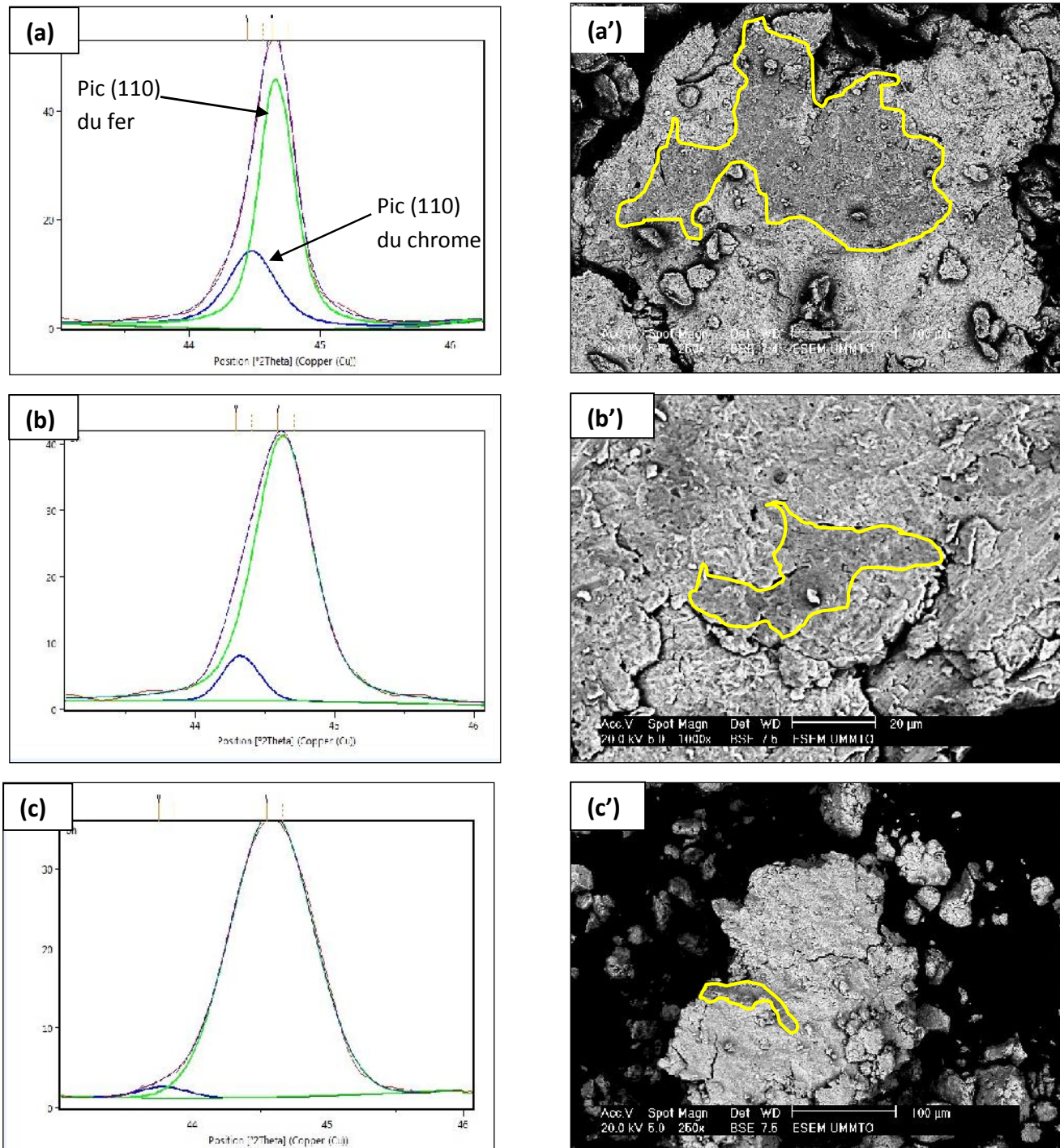


Figure IV.5. Déconvolutions des pics de diffraction et micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) du mélange Fe20%Cr broyé 1h (a et a'), 3h (b et b'), 6h (c et c') respectivement.

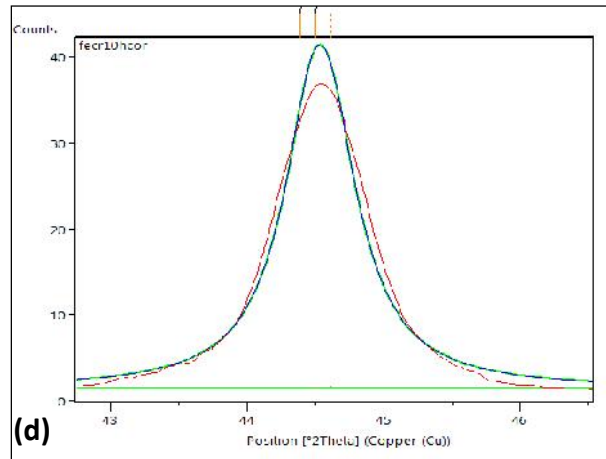


Figure IV.5. (suite) Déconvolution du pic de diffraction du mélange Fe20%Cr broyé 10h.

A partir de la figure (IV.5.a, b, c, d) et suite à la déconvolution du pic (110) du mélange Fe20%Cr on peut constater clairement une diminution de l'intensité du pic du chrome au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

La faible intensité du pic du chrome observée à 6 heures de broyage témoigne de la diffusion de celui-ci avec une grande concentration dans la maille du fer pour former une solution solide de substitution, ce qui est confirmé à 10 heures de broyage, où le pic de chrome a disparu complètement (Fig. IV.5.d).

Les images MEB en mode électrons rétrodiffusés représentées dans la figure (IV.5.a', b', c') révèlent la répartition des deux éléments du mélange Fe20%Cr à différents temps de broyage, les phases représentées en clair et en contraste montre celles du fer et du chrome respectivement.

Par comparaison entre les trois micrographies on peut déduire que la concentration des phases riches en chrome diminue avec l'augmentation de la durée du broyage, ce phénomène ne peut être expliqué que par la diffusion des atomes de chrome dans le réseau du fer pour former la solution solide.

IV.2.1. Calcul du paramètre de maille

Le calcul du paramètre de maille dans le cas d'une maille cubique se fait en faisant intervenir la relation suivante :

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

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

h, k, l : Les indices de Miller.

Les distances inter réticulaires pour le pic le plus intense (110) ont été calculées directement sur les différents diffractogramme en fonction du temps de broyage en utilisant la relation de Bragg suivante : $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$

Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille sont présentées dans le tableau IV.1.

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

Temps de broyage(h)	$\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{nm})$	$a(\text{nm})$
0	22,3372	0,202706	0,28667
1	22,3221	0,202791	0,28679
3	22,3093	0,202876	0,28691
6	22,2931	0,20306	0,28718
10	22,2700	0,203208	0,28738
15	22,2527	0,203385	0,28763
20	22,2412	0,203533	0,28784
30	22,2331	0,203625	0,28797
40	22,2320	0,203653	0,28801
50	22,2308	0,2036082	0,28805

La figure (IV.6) Montre l'évolution du paramètre de maille en fonction de temps de broyage. Sur cette figure on peut constater que le paramètre cristallin du FeCr augmente d'une manière progressive allant de 2,8667Å jusqu'à 2,8805Å, dans les premières heures de broyage on remarque une évolution rapide du paramètre de maille, cette augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes du chrome dans le réseau du fer pour former la solution solide. A partir de 6heure de broyage le paramètre de maille augmente d'une manière plus lente ceci du probablement à la saturation de la solution solide

Fe(Cr), à partir des heures qui s'en suivent la tendance à la stabilisation est constatée puisque aucune augmentation significative n'est observée de celui-ci à partir de 20 heures de broyage, ceci peut être expliqué soit par la dissolution complète du chrome dans le réseau du fer ou bien l'énergie fournie par le broyage ne permet plus la substitution de celui-ci.

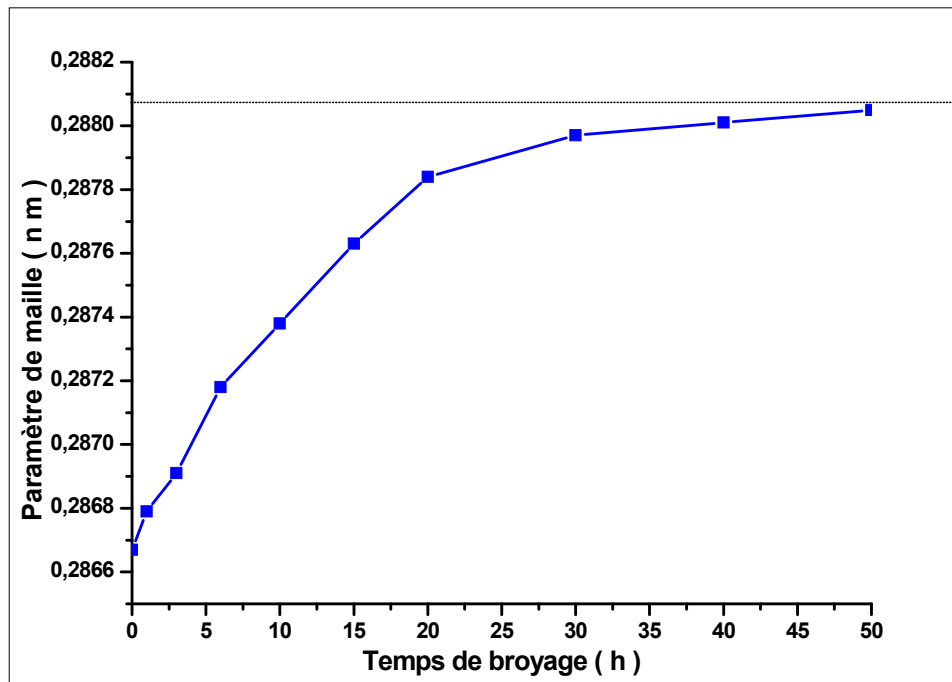


Figure IV.6. Evolution du paramètre de maille du fer en fonction de temps de broyage.

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

Afin de remonter à la taille moyenne réelle des cristallites et le taux de microdéformation nous avons choisi un composé standard (Silicone) ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement du à ces deux effets dans le but de permettre l'apparition seulement des élargissements des pics provenant des appareillages.

La figure (IV.7) montre le diffractogramme du composé utilisé (Silicone), correspondant à la fiche JCPDS : 00-027-1402.

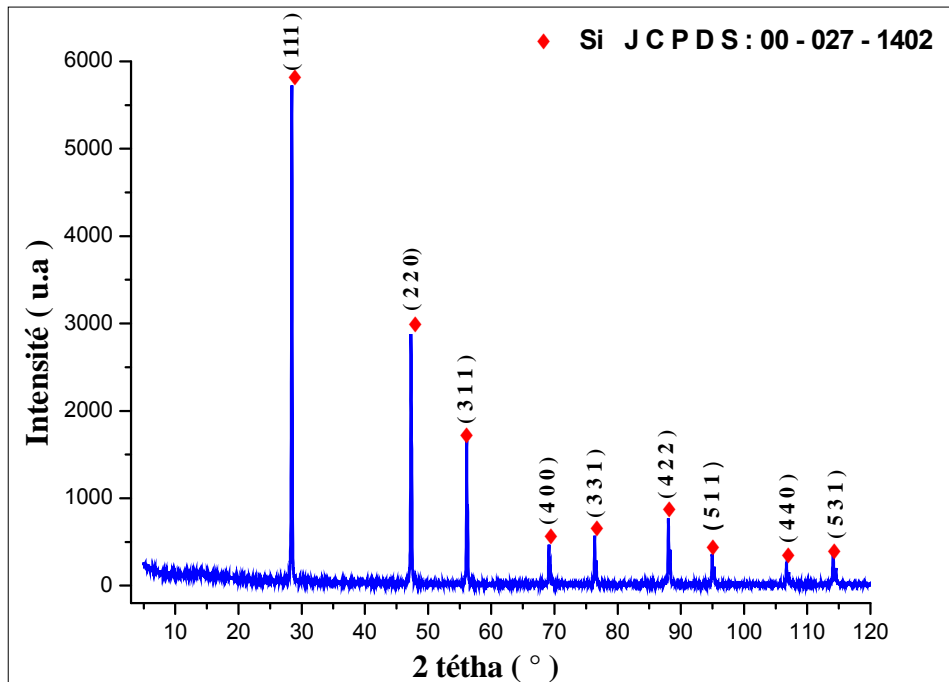


Figure IV.7. Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicone)

A partir du diffractogramme de l'échantillon étalon on peut déterminer la fonction de résolution de l'appareil utilisé et cela peut se faire en faisant intervenir la courbe qui représente l'évolution de sa largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. La formule qui lie ces deux paramètres a été établie par Caglioti en 1958 et peut s'écrire selon le polynôme suivant :

$$\beta^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \dots\dots\dots(1)$$

β : Largeur intégrale ;

(U, V, W) : Paramètres intrinsèques du diffractomètre utilisé ;

θ : Angle de diffraction.

IV.2.3. Calcul de l'angle de diffraction et la largeur intégrale pour chaque pic de l'échantillon étalon Si

L'ensemble des largeurs intégrales pour tous les pics de l'échantillon étalon(Silicone) sont reportées dans le tableau(IV.2).

Tableau IV.2. Angle et largeur intégrale pour chaque pic de diffraction de l'échantillon étalon

(hkl)	$\theta(^{\circ})$	$\tan(\theta)$	β	β^2
111	14,22	0,2534103	0,1533	0,0235009
220	23,6505	0,4379393	0,158208	0,0250298
311	28,0614	0,5330848	0,16151	0,0260855
400	34,567	0,6890041	0,170029	0,0289099
331	38,191	0,7866681	0,180515	0,0325857
422	44,0188	0,9663231	0,19205	0,0368832
511	47,4815	1,0906013	0,205717	0,0423195
531	57,053	1,5429878	0,2745	0,0753503

Dans le but de déterminer les coefficients du polynôme de Caglioti, nous avons représenté l'évolution de la largeur intégrale carrée en fonction de l'angle de diffraction suivi d'une courbe de tendance (Fig IV.8).

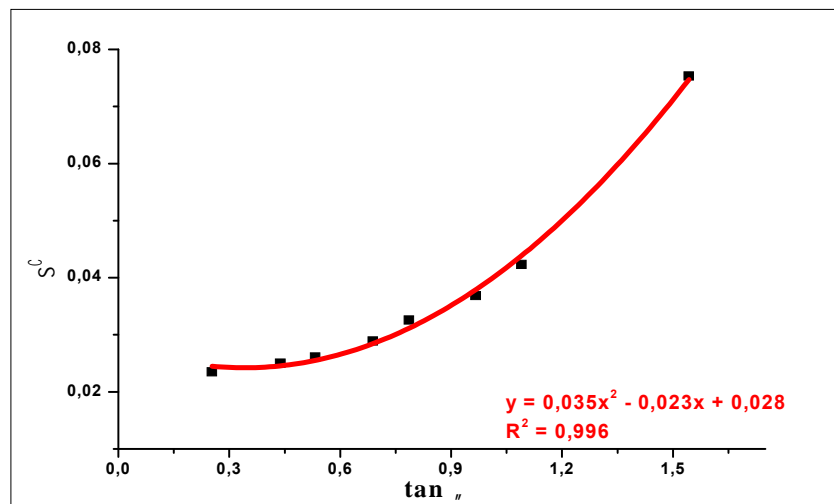


Figure IV.8. Évolution de la largeur intégrale carrée en fonction de $\tan \theta$.

l'équation qui s'est affichée en bas de cette courbe représente le polynôme de Caglioti, donc la formule (1) peut s'écrire sous la forme :

$$\beta^2 = 0,035 \tan^2(\theta) - 0,023 \tan(\theta) + 0,028 \dots\dots\dots(2)$$

Avec :

$$U = 0,035 ; V = 0,023 ; W = 0,028$$

En partant de l'équation (2), et en faisant varier l'angle de diffraction on peut remonter à n'importe quelle largeur intégrale instrumentale.

À partir de la courbe qui représente l'évolution des largeurs intégrales en fonction des angles de diffraction on peut déduire la fonction de résolution de l'appareil utilisé. Pour se faire nous avons calculé les largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffraction. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.3.

Tableau. IV.3 : Largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffractions.

$\theta(^{\circ})$	$\tan(\theta)$	$\tan^2(\theta)$	$\beta_{instrumentale}^2$	$\beta_{instrumentale}^2$
15	0,26794919	0,07179677	0,02435006	0,156045043
20	0,36397023	0,13247433	0,02426529	0,155773188
25	0,46630765	0,21744282	0,02488542	0,157751142
30	0,57735027	0,33333333	0,02638761	0,162442638
35	0,70020753	0,49029059	0,0290554	0,170456438
40	0,83909963	0,70408819	0,0333438	0,182602834
45	1	1	0,04	0,2
50	1,19175359	1,42027662	0,05029935	0,224275164
55	1,428148	2,03960671	0,06653883	0,257951218
60	1,7320508	2,99999997	0,09316283	0,305225868

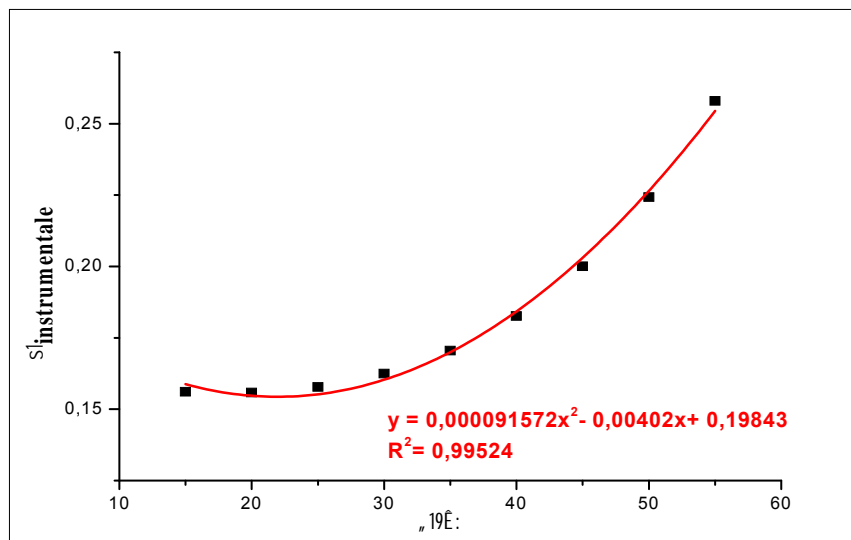


Figure IV.9. Evolution de la largeur intégrale instrumentale en fonction de l'angle de diffraction

L'équation qui s'est affichée en bas de cette courbe représente la fonction de résolution du diffractomètre utilisé et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\beta_{inst} = 0,000091572 (\theta^2) - 0,00402(\theta) + 0,198443.....(3)$$

Pour éclaircir les procédures suivies pour le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformation après l'introduction de la fonction de résolution dans les calculs, nous avons préféré de représenter la courbe de Williamson-Hall pour le mélange Fe20%Cr broyé 6h (Fig.IV.10).

L'équation qui s'est affichée en bas de cette courbe permettra de remonter à la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ qui n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représente le taux de microdéformations.

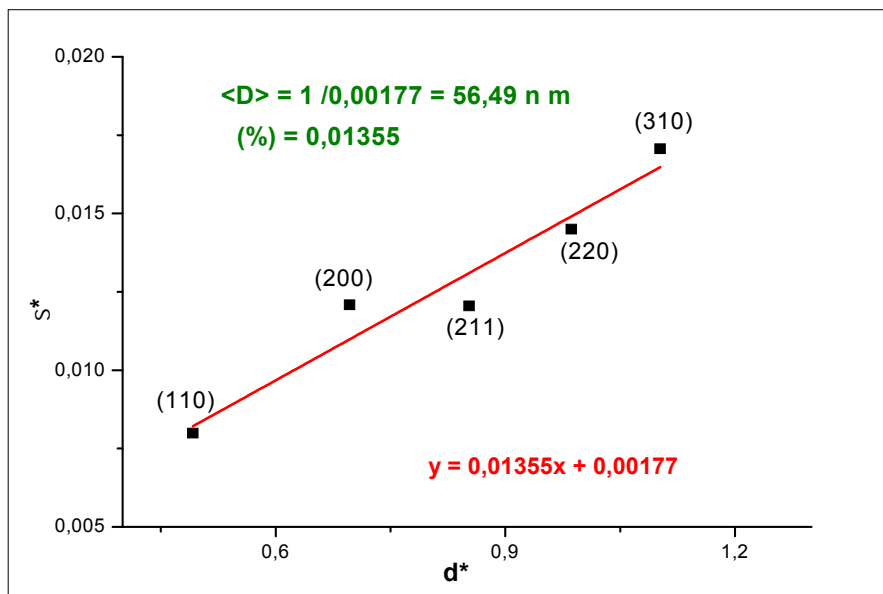


Figure IV.10. Représentation de la droite de Williamson-Hall pour le mélange Fe20%Cr broyé 6h.

IV.2.4. Calcul des paramètres cristallographiques

Tableau IV.4. Paramètres cristallographiques correspondant à chaque pic de diffraction du mélange Fe20%Cr broyé 6h.

	hkl	(°)	FWHM	obs	inst		stru	d*	*	<D>	
			(°)	(°)	(°)		(rad)			(nm)	(%)
Broyé 6h	110	22,27	0,7	0,79233	0,15432011	0,88	0,0133041	0,492021253	0,007991447	56,49	0,013
	200	32,45	1	1,284957	0,16440654	0,77	0,0220595	0,696564204	0,012083091		
	211	41,05	1,29	1,434862	0,18771720	0,89	0,0246144	0,852547563	0,012048979		
	220	49,43	1,33	1,992438	0,22347832	0,66	0,0343371	0,986173937	0,014494703		
	310	58,1	1,84	2,876428	0,27397935	0,63	0,0497476	1,102131232	0,017063855		

(hkl) : Famille de plan diffractant.

θ : Angle de diffraction.

FWHM : Largeur à mi-hauteur.

β_{obs} : Largeur intégrale observée. Extraite directement des diffractogrammes en utilisant le logiciel highScore.

β_{inst} : Largeur intégrale instrumentale. Calculée à partir de la fonction de résolution de l'appareil.

β_{stru} (rad): Largeur intégrale structurale, déterminée après élimination de la contribution instrumentale.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

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

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

<D> (nm) : Taille moyenne des cristallites.

(%) : Taux des microdéformations.

Afin de remonter à la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformation pour les différentes durées de broyage, nous avons effectué des calculs selon la même procédure que le mélange broyé 6h, l'ensemble des résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes durées de broyage.

Temps de broyage(h)	Tailles moyenne des cristallites (n m)	Taux de microdéformations (ε%)
0	211	0,033
1	118	0,444
3	72	0,555
6	56,49	0,01355
10	31,4	1,2
15	15,9	0,7
20	12,7	0,7
30	10,9	2
40	9,4	1
50	8,7	1

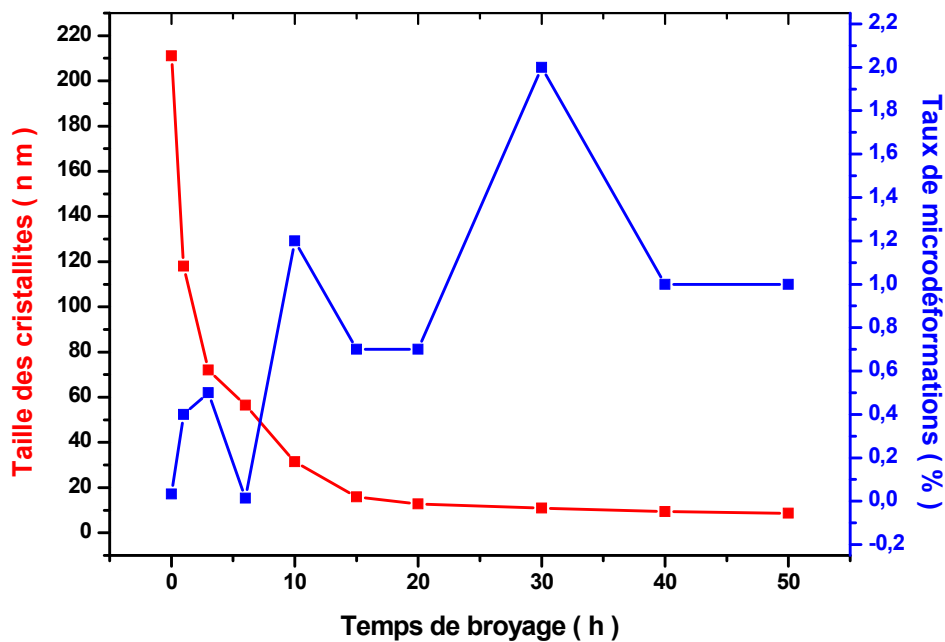


Figure IV.11. Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe 20%Cr en fonction du temps de broyage.

À partir de la courbe ci-dessus on peut constater une diminution rapide de la taille des cristallites dès les premières heures de broyage. En effet elle passe de 211 nm pour le mélange Fe20%Cr non broyé à une valeur de 72 nm après une petite durée de broyage de trois heures, ce résultat est l'origine de la diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction à l'intérieur des grains. Pour

les autres durées de broyage qui ont suivies, nous avons remarqué une diminution très lente de la taille des cristallites puisque elle passe de 31,4nm à 10h à une valeur de 8,7nm après un prolongement de la durée de broyage jusqu'à 50h.

Concernant les microdéformations et partir de la courbe (IV.11) on peut tirer aussi que l'augmentation ou la réduction de celles-ci est souvent régie par les deux effets combinés suivants qui sont la fragmentation et le phénomène de relaxation des contraintes engendré par l'augmentation de la température à l'intérieure de l'enceinte de broyage .En effet la fragmentation mène à une augmentation du taux de microdéformation, et en contrepartie l'élévation de la température conduit à une réduction de celles-ci.

IV.3. Traitements de frittage pour le mélange Fe20%Cr

Afin de mettre un œil sur l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température nous avons procédé à un traitement thermique du mélange Fe20%Cr broyé 50h suivant plusieurs température 1100°C, 1200°C et 1300°C.L'objectif principale de cette étude est de comparer les résultats obtenu avec celle du mélange non traité thermiquement. L'opération de frittage s'est déroulé dans un four tubulaire sous une atmosphère contrôlé d'argon, la vitesse de chauffe était de 10°C/min. Les résultats obtenus sont caractérisés par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X.

IV.3.1. Caractérisation structurale et microstructurale du mélange Fe20%Cr broyé 50h et fritté à 1100, 1200 et 1300°C

IV.3.1.1Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les produits obtenu par frittage du mélange Fe20%Cr broyé 50h ont été caractérisé par diffraction des rayons X, les différents spectres obtenu ont été enregistrés comme précédemment dans un large domaine angulaire qui s'étend de 30° jusqu'à 120°. L'ensemble des diffractogrammes obtenus sont représentés

sur la figure (IV.12) en fonction des températures de frittage (1100°C, 1200°C, 1300°C) respectivement.

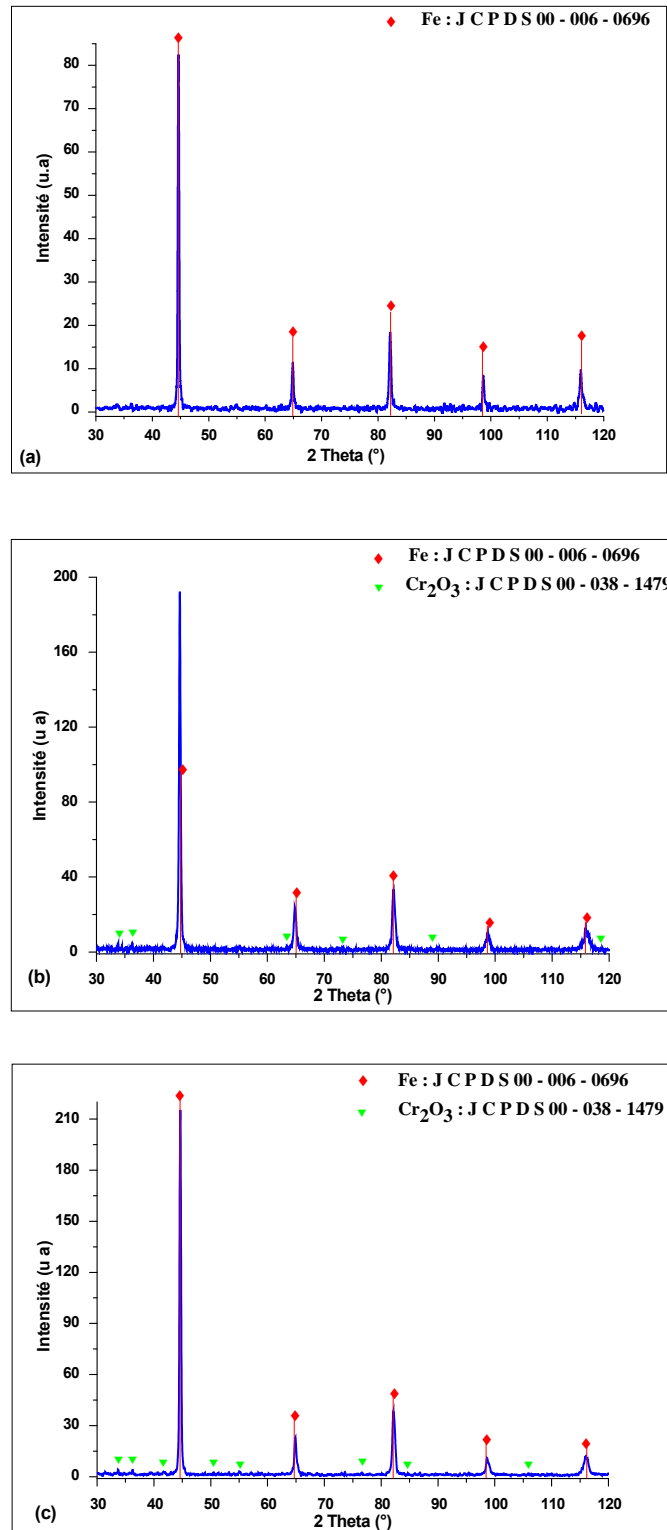


Figure IV.12. Diffractogramme du mélange Fe20%Cr broyé 50h fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b).1200°C ; (c).1300°C.

L'identification des phases présentes pour le mélange Fe20%Cr broyé 50h et fritté à différentes températures a montré l'apparition des pics du fer correspondant à la fiche JCPDS : 00-006-696, et la formation de petits pics de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) correspondant à la fiche JCPDS : 00-038-1479 à la température 1200°C et 1300°C. De plus on peut constater encore que le décalage vers les faibles angles reste inchangé pour les différentes températures de frittage, ceci est la conséquence de la poursuite de la diffusion des atomes du chrome dans le réseau du fer sous l'effet de l'activation thermique.

La superposition de tous les spectres (Fig IV.13) montre clairement l'augmentation de l'intensité des pics diffractant suivi d'une diminution de l'élargissement des raies de diffraction au fur et à mesure que la température de frittage augmente. Ce phénomène est l'origine de l'augmentation de la taille des cristallites.

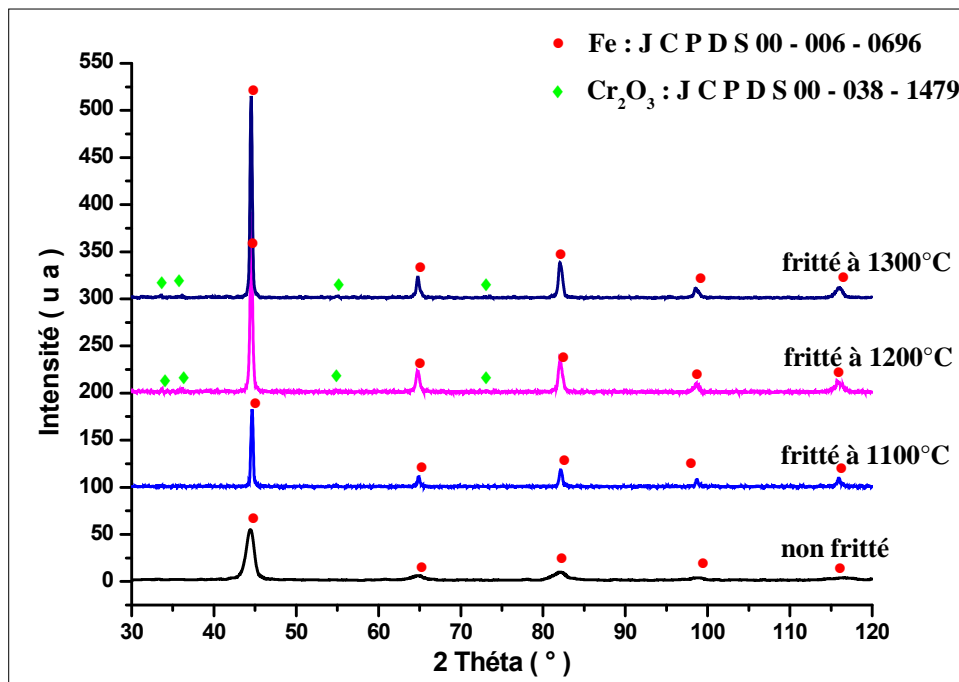


Figure IV.13. Superposition des diffractogramme du mélange Fe20%Cr en fonction des températures de frittage.

Pour mieux observer la poursuite du décalage des pics de diffraction vers les petits angles nous avons effectué un agrandissement des raies correspondant au

pic (110) du fer (Fig IV.14). Sur cette figure un léger décalage vers les petits angles est fortement observé, suivi d'une augmentation progressive des intensités contrairement aux élargissements qui se manifestent par des rétrécissements au fur et à mesure que les températures augmentent.

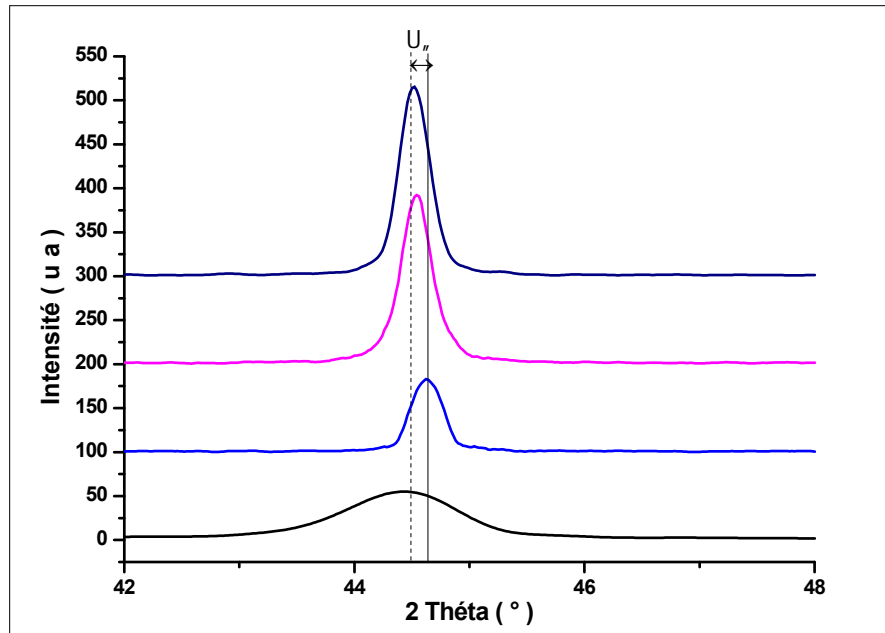


Figure IV.14. Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe20%Cr broyé 50h non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.

➤ **Calcul de la taille des cristallites et le taux de microdéformations**

Tableau IV.6. Valeurs moyennes des tailles des cristallites et taux de microdéformation pour les différentes températures de frittage.

Température de frittage (°C)	Taille des cristallites (nm)	Taux de microdéformations (%)
1100	34,8	0,25
1200	120,4	0,21
1300	130,5	0,05

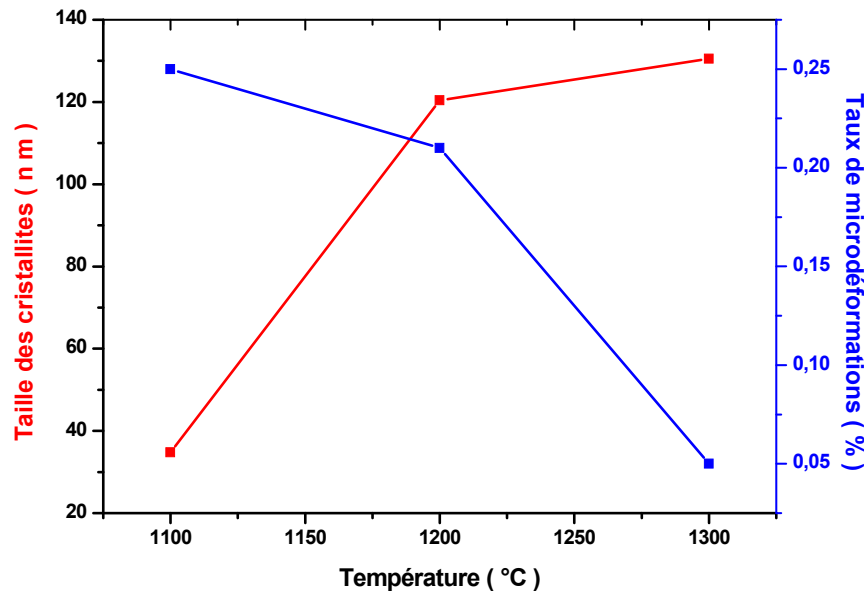


Figure IV.15. Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformations en fonction de la température de frittage.

A partir de la courbe ci-dessus une augmentation rapide de la taille des cristallites a été constaté dans l'intervalle de température [1100°C ; 1200°C] puisque elle s'est passée de 34,8nm à 1100°C à une taille de 120,4 à 1200°C. Ce phénomène ne peut être expliqué que par la formation des ponts de raccordement entre les particules et l'élargissement des chemins de diffusion ce qui mène à un grossissement de grains. À partir de 1200°C aucune augmentation significative de la taille des cristallites n'est observé à ce stade, ceci est due probablement à la précipitation d'une petite concentration de l'oxyde de chrome(Cr_2O_3) dans les joints de grains qui empêche le phénomène de grossissement de grains.

Après une durée de frittage de 1100°C la diminution du taux de microdéformation s'avère un peu plus lente. Néanmoins une chute brutale des microdéformations a été observée à partir de 1200°C.

IV.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures ci-dessous mettent en évidence l'évolution de la microstructure en fonction des différentes températures de frittage.

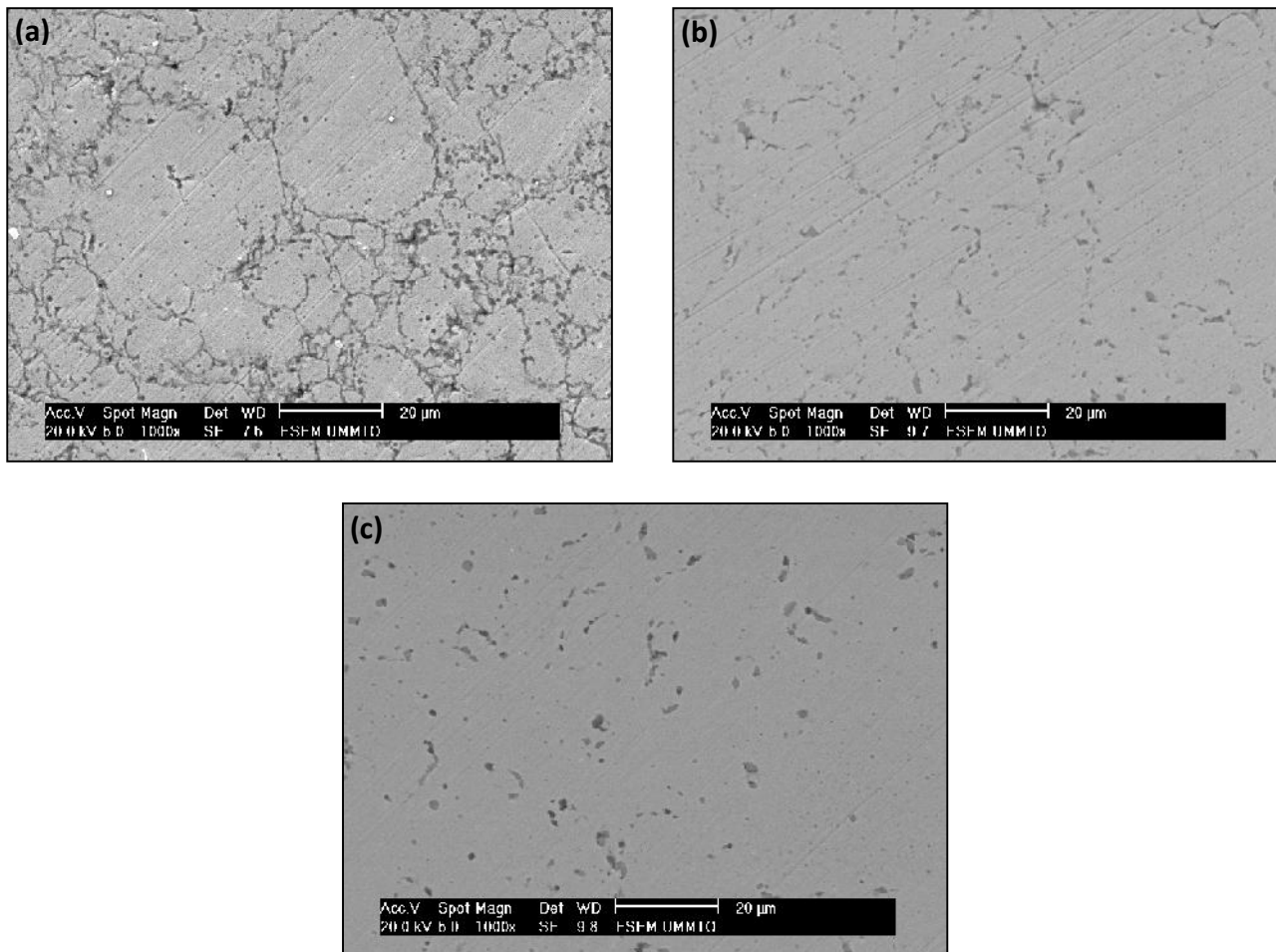


Figure IV.16. Micrographies MEB du mélange Fe₂₀%Cr broyé 50h et fritté à 1100°C, 1200°C et 1300°C respectivement.

Par comparaison entre les trois micrographies représentées ci-dessus on peut constater que l'aspect microstructurale du mélange Fe₂₀%Cr à évoluer d'une manière différente et significative pour les différentes températures du frittage. En effet la figure (IV.16.a) révèle une microstructure de taille moyenne des grains avoisinant les 20µm avec la présence d'une fraction volumique importante des pores et de joints de grains.

La précipitation des oxydes aux joints de grains à été également observé à partir d'une température de frittage de 1200°C (Fig IV.16.b, c), avec une augmentation considérable de la taille des grains suivi d'une diminution de la fraction volumique des joints de grains et les pores qui est la conséquence de l'activation thermique et la diffusion en volume. Ce qui mène à dire qu'il impossible de différencier un grain à un autre

Chapitre V

Résultats expérimentaux et interprétations : Mélanges Fe-Cr avec ajouts de C

Chapitre V

Résultats expérimentaux et interprétations :

Mélanges Fe-Cr avec ajouts de C

V.1. Etude structurale et microstructurale des mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C broyés 50h

V.1.1. Analyse par diffraction des rayons des rayons X

Les mélanges Fe-20Cr-C et Fe-20Cr-2C (%massique) ont été broyés pendant 50 h dans les conditions précisées dans le chapitre 3. Les poudres obtenues ont été analysées par DRX et observés au MEB. La figure V.1 montre les diffractogrammes superposés de ces deux échantillons avec celui du mélange Fe-20Cr (sans ajout de carbone), également broyés pendant 50h.

Nous constatons sur ces diffractogrammes la présence des pics caractéristiques du Fe, avec un léger décalage vers les petits angles. Ce qui peut être attribué à une augmentation du paramètre de maille du Fe. Nous constatons également la présence de pics caractéristiques du carbure de fer Fe_3C ainsi que de ceux du carbure de chrome Cr_7C_3 , tous de plus faible intensité.

Une analyse des profils de raies de diffraction des deux mélanges, réalisée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, nous a permis de constater une légère augmentation de l'intensité des pics de diffraction du carbure de fer Fe_3C avec l'augmentation de la quantité de C ajoutée (de 1 à 2% en masse).

Par ailleurs, nous constatons que les pics de diffraction du Fe ont augmenté en intensité lorsque la teneur en C passe de 1 à 2 %. De plus, une légère diminution de la largeur à mi-hauteur, relevée au moyen du logiciel X'Pert HighScore Plus, est également constatée. Ceci laisse penser à une probable augmentation de la taille des cristallites.

La formation du carbure de fer Fe_3C par broyage des mélanges Fe-C a été rapportée dans certains travaux récents [73,74]. En effet, à partir d'un mélange Fe-C dans les proportions 3 :1, broyé dans un broyeur planétaire Pulverisette 5, les auteurs ont obtenu du Fe_3C au bout de 8 heures de broyage avec un taux d'avancement de la réaction de près de 100% [73]. Les auteurs Miani et al [74] ont réussi quant à eux à obtenir du Fe_3C au bout de 15h de broyage à partir d'un mélange Fe-C, broyé dans un broyeur de type Spex 8000 avec un rapport massique bille/poudre égale à 10 :1

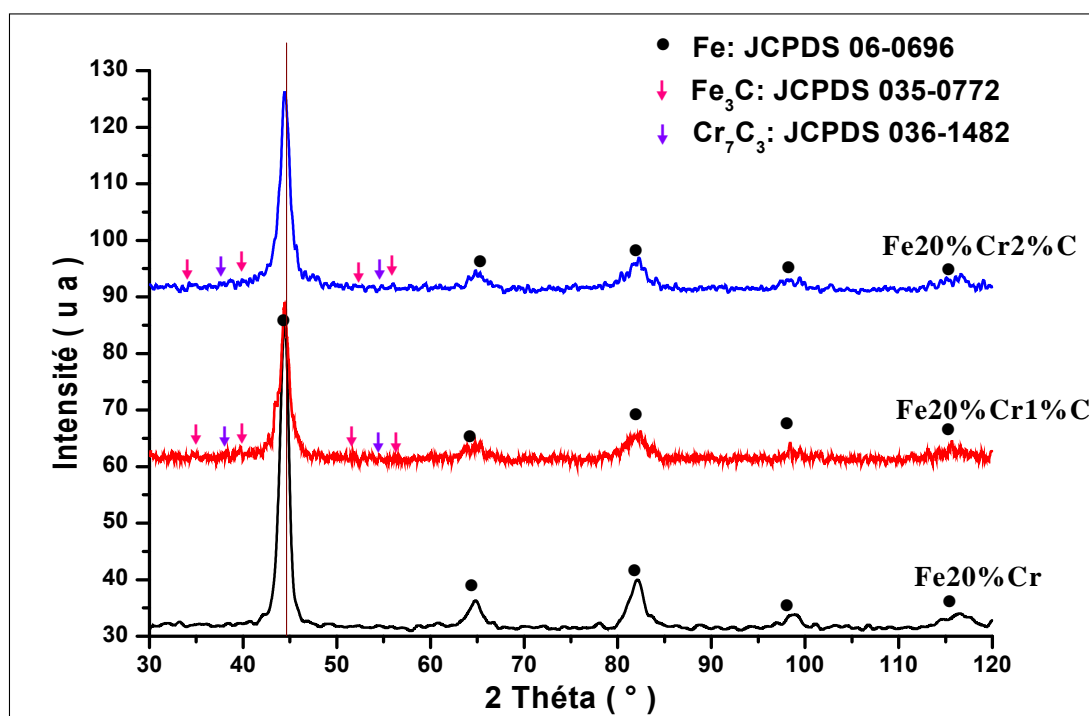


Figure V.1. Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe20%Cr, Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C.

V.1.2. Observations par microscopie électronique à balayage

La figure V.2 montre les micrographies MEB, obtenues en mode électrons secondaires, des poudres Fe-20Cr-1C et Fe-20Cr-2C, après simple mélange et après un broyage de 50h.

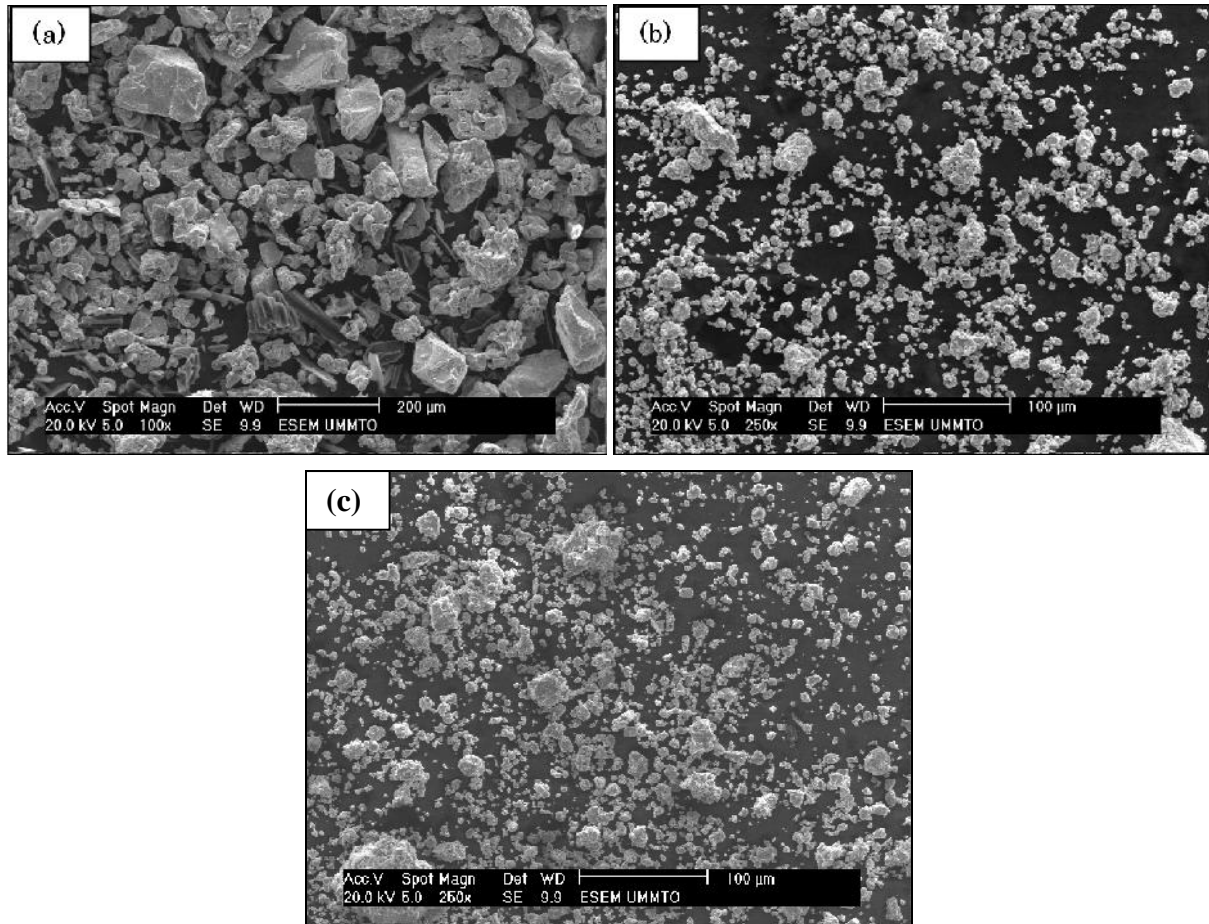


Figure V.2. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C: (a) Non broyé, (b, c) Broyé 50h.

La figure V.2.a. montre les particules de Fe, de forme irrégulière (voir paragraphe III.1.1.) mélangées avec celles de Cr, de forme polyédrique, et celles de C sous forme de feuillet de couleur relativement foncée.

L'examen des figures V.2.b. et V.2.c. (des mélanges broyés pendant 50h) met en évidence une importante diminution de la taille des particules après broyage. En effet, les particules de poudres simplement mélangées, observées avec un grandissement de 100X apparaissent de très grandes tailles comparativement à

celles des poudres broyées, pourtant observées avec un grandissement de 250X (2,5 fois plus agrandies). La figure V.2.b. montre, en outre, qu'une proportion élevée de particules (de l'ordre de 50% au moins) présente des tailles inférieures à 25 μm alors que la taille des particules initiales est de l'ordre d'une centaine de μm . Cette importante diminution de la taille des particules laisse penser à de multiples fragmentations des particules de départ lors du broyage. Ces fragmentations de particules de Fe, Cr et C au cours du broyage font multiplier les interfaces Fe-Cr, Fe-C et Cr-C. De plus, l'énergie de broyage se traduit par une élévation de la température dans la jarre favorisant ainsi le phénomène de diffusion du carbone dans le Fe et dans le Cr.

V.2. Traitement de frittage pour les mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C

L'objectif principal de ce traitement thermique consiste à étudier l'évolution de la taille moyenne des cristallites et les taux de microdéformations à température pour les mélanges avec ajout de carbone (Fe20%Cr1%C, Fe20%Cr2%C) en comparaison avec le mélange sans addition (Fe20%Cr).

Les deux mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C ont été broyés pendant 50h et frittés à 1100, 1200 et 1300°C pendant 1h. L'opération du frittage s'est déroulée dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de l'ordre de 10°C/min. Les échantillons frittés ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) et, après préparation adéquate, examinés au microscope électronique à balayage (MEB).

V.2.1. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

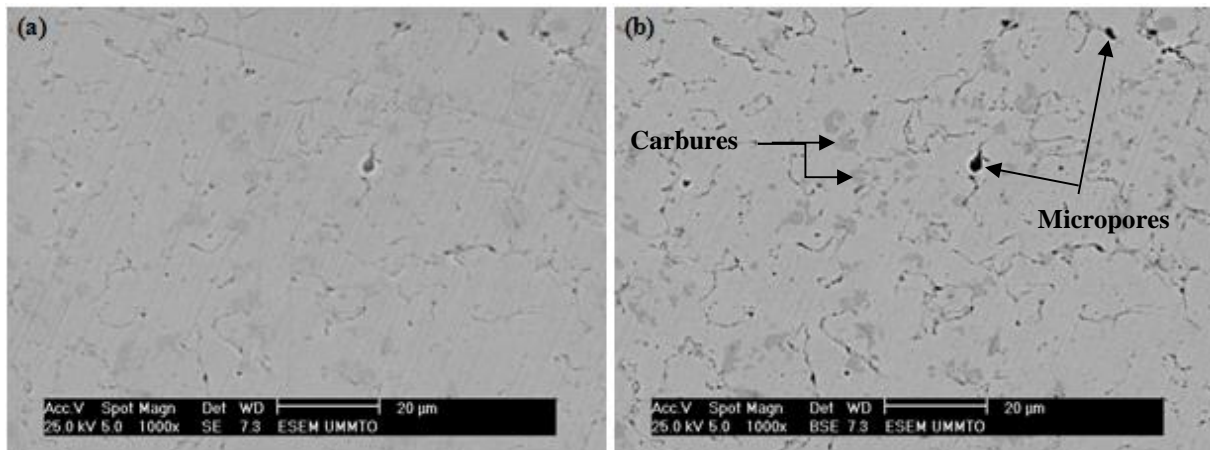
V.2.1.1. Mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C

La figure V.3 montre les micrographies MEB, obtenues en mode électrons secondaires (SE) et en mode électrons rétrodiffusés (BSE), du mélange Fe-20Cr-1C après un broyage de 50h et une température de frittage de 1100°C.

A partir de la figure V.3.a nous remarquons que la taille des grains (non pas des cristallites) est de l'ordre de 20 μ m. En observant en mode électrons retrodiffusés (Fig.V.3.b), nous constatons la présence de zones relativement sombres. Ces zones contiennent donc davantage de l'élément léger : le chrome. En outre, la comparaison de ces deux micrographies met en évidence la présence de petits points sombres qui peuvent être des micropores ou des précipités riches en carbone. A plus fort grossissement (Fig.V.3.c), les zones relativement sombres présentent des contours moins arrondis. L'aspect polyédrique de ces zones laisse penser qu'il s'agit de carbures de fer, de chrome ou carbures mixtes. De plus, il semble bien que les points noirs sur les micrographies en mode BSE et qui n'apparaissent pas sur les micrographie en mode SE ne sont pas des micropores mais plutôt des phases constituées d'élément à très faible numéro atomique : le carbone.

Par ailleurs, les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X ont révélé l'existence des carbures Fe_3C , Fe_2C et $Cr_{23}C_6$ (Voir figure V.9.a).

La confrontation de ces résultats (MEB-DRX) nous permet d'identifier les précipités sombres de la figure V.3. : il s'agit de carbure métallique $Cr_{23}C_6$.



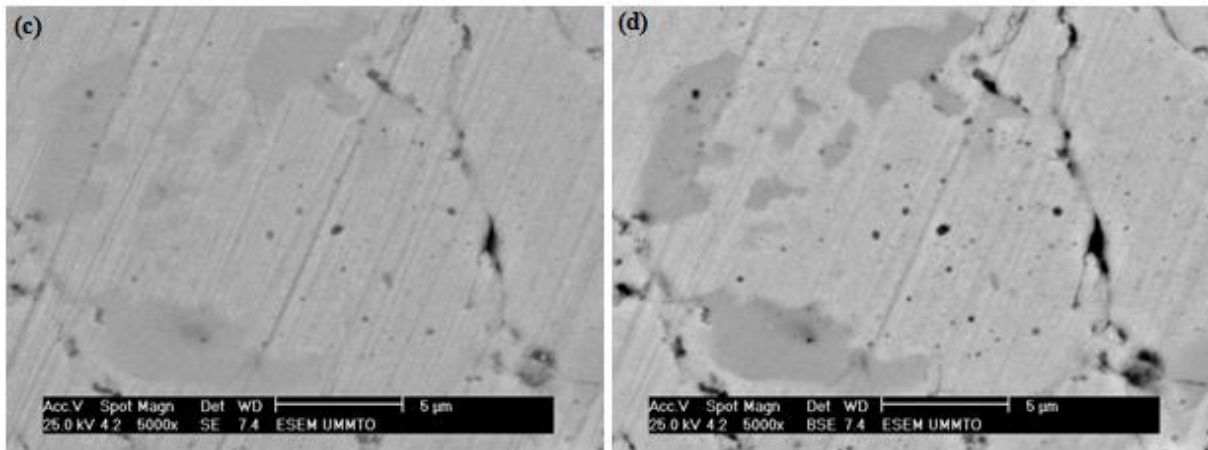
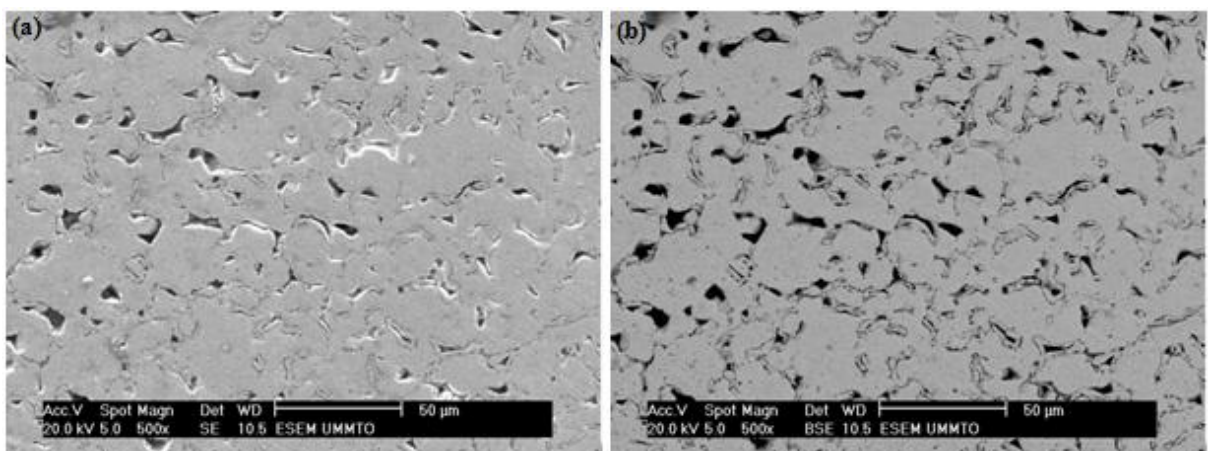


Figure V.3. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1100°C.

La figure V.4. montre les micrographies MEB, obtenues en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés du mélange Fe-20Cr-1C après un broyage de 50h et un frittage à 1200°C pendant 1h.

A partir des figures V.4.a et V.4.b. nous constatons la présence de zones sombres caractéristiques des éléments légers. Nous remarquons également la présence d'un grand nombre de pores de tailles relativement élevées (largeur pouvant atteindre une dizaine de µm).

Nous constatons sur les deux micrographies Fig.V.4.c. et Fig.V.4.d. (avec un grandissement de 2500 fois), la présence de petits points noirs dans les grains correspondant à des nanopores (taille inférieure à 1 µm).



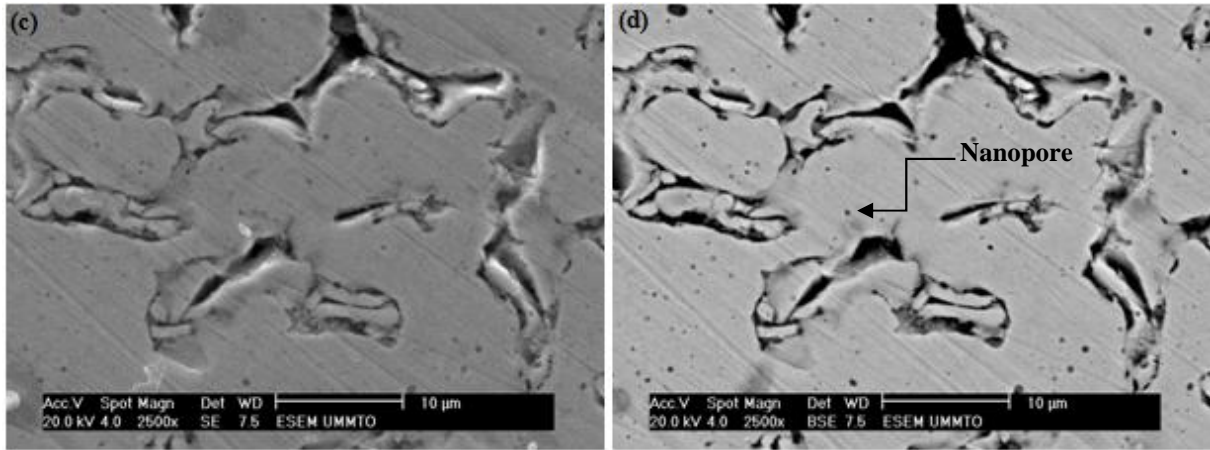
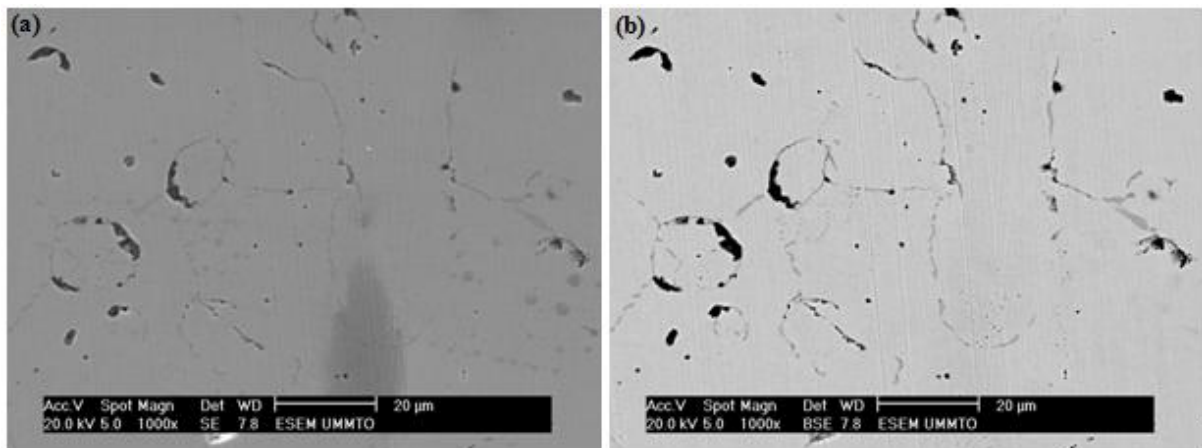


Figure V.4. Micrographies MEB du mélange Fe₂₀Cr₁C fritté à 1200°C.

La figure V.5. montre les micrographies MEB, en mode SE et en mode BSE, du mélange Fe-20Cr-1C broyé 50h et fritté à 1300°C.

Les micrographies V.5.a et V.5.b mettent en évidence la présence des micropores de taille et de morphologies différentes. De plus des zones sombres, donc constituées d'éléments à faible numéro atomique, sont observées et correspondant probablement à des carbures de chrome comme le suggère le résultat de l'analyse par DRX (Voir figure V.9.c).

A plus fort grossissement, (Fig. V.5.c et Fig. V.5.d) les zones sombres apparaissent nettement aux joints de grains (en forme de X autour du pore). Leur morphologie et apparence indiquent qu'il s'agit bien de carbures Cr₂₃C₆. De plus, les grains de la matrice solide semblent avoir subi un grossissement suite à la dissolution des carbures, résultat confirmé par l'analyse par diffraction des rayons X (Voir figure V.9.c)



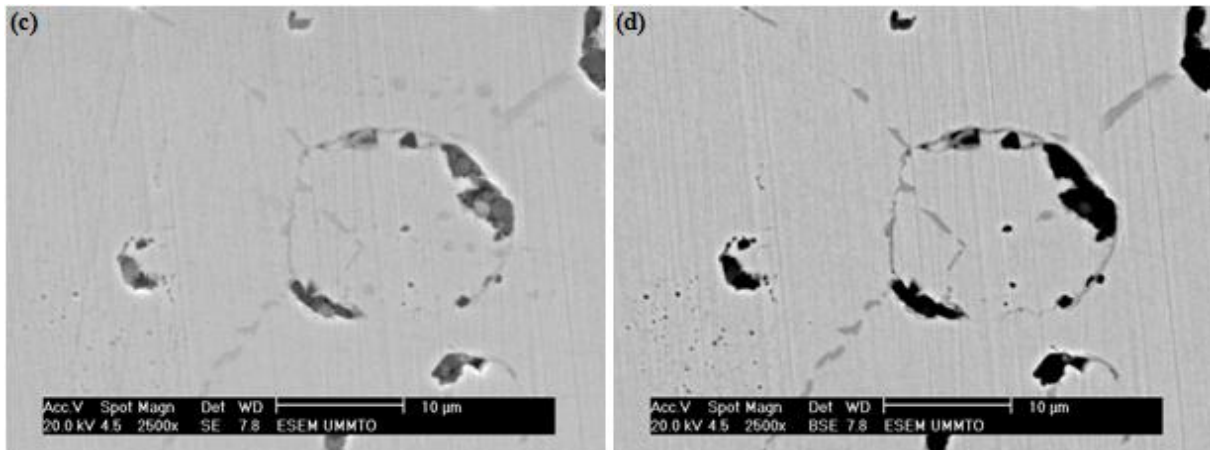
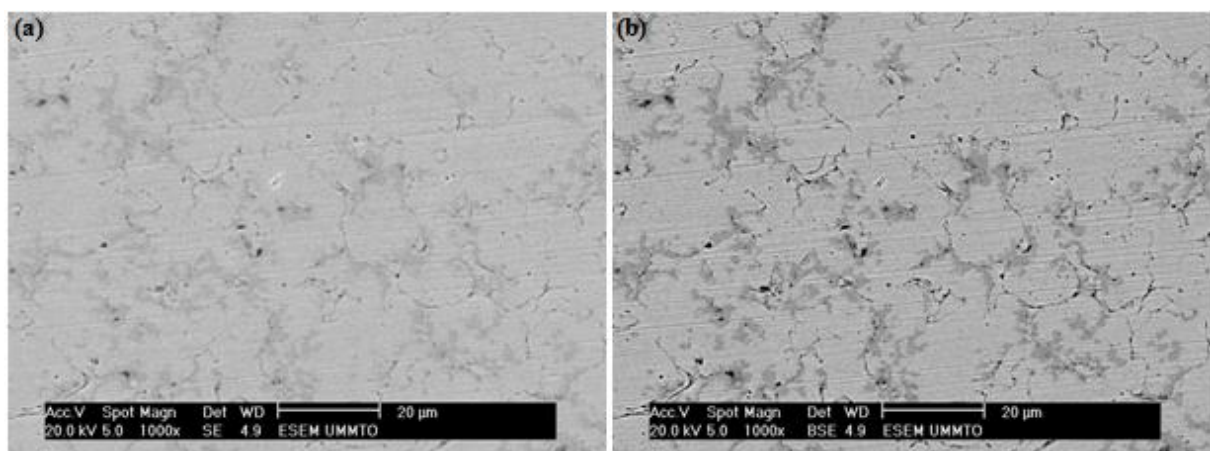


Figure V.5. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1 300°C.

V.2.1.2. Mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h, le mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h est aussi caractérisé par microscopie électronique à balayage et ce pour les différentes températures du frittage. La figure V.6. montre les différentes micrographies obtenues en modes SE et BSE du fritté à 1100°C.

A partir de la figure V.6., nous remarquons la présence de zones sombres correspondant à des carbures intergranulaires des éléments légers. Par comparaison des quatre micrographies, on peut constater ainsi la présence des petits points noirs qui représentent des micropores (ceux apparaissant en SE et en BSE) ou des microprecipités de carbone (apparents seulement en BSE).



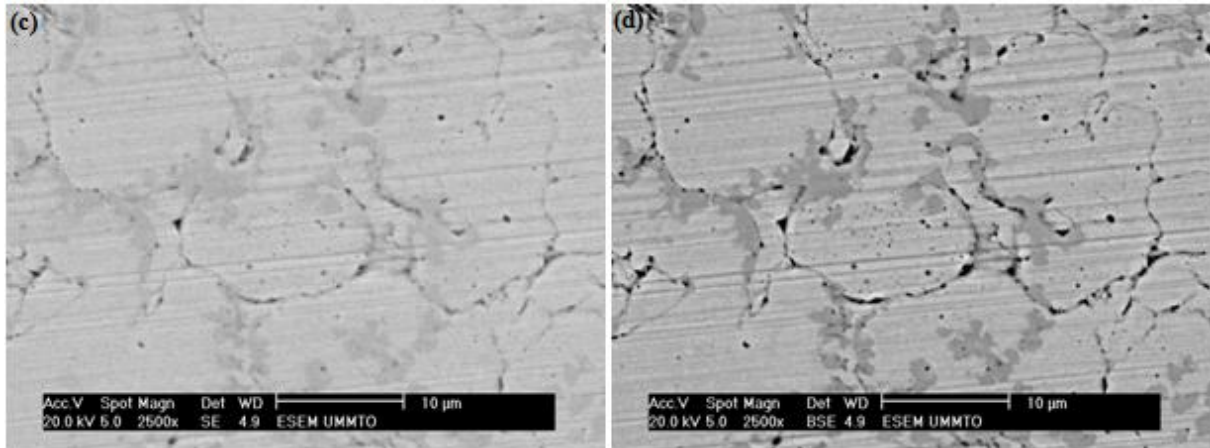
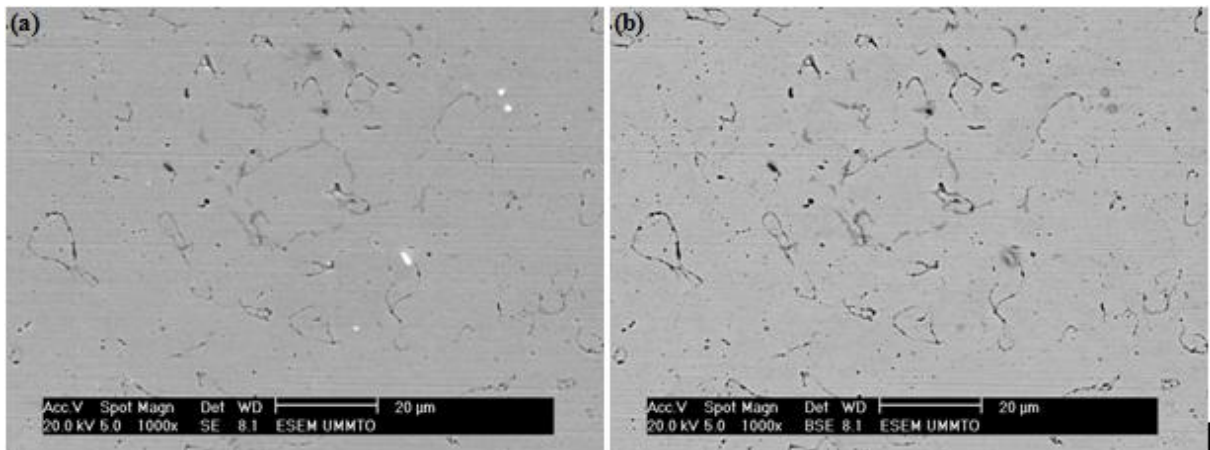


Figure V.6. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1100°C.

La figure V.7. montre des images MEB obtenus en mode SE et BSE du mélange Fe-20Cr-2C après un broyage de 50h et frittage à 1200°C.

En examinant la figure V.7.a. nous constatons la présence de zones sombres ainsi que la formation de petits précipités de carbure (représentés en blanc) et des micropores de tailles relativement faibles. Concernant les autres micrographies, en mode BSE, nous pouvons relever l'apparition de zones sombres caractéristiques des éléments légers (carbures de chrome) identifiés également par diffraction des rayons X (Voir figure V.13.b).



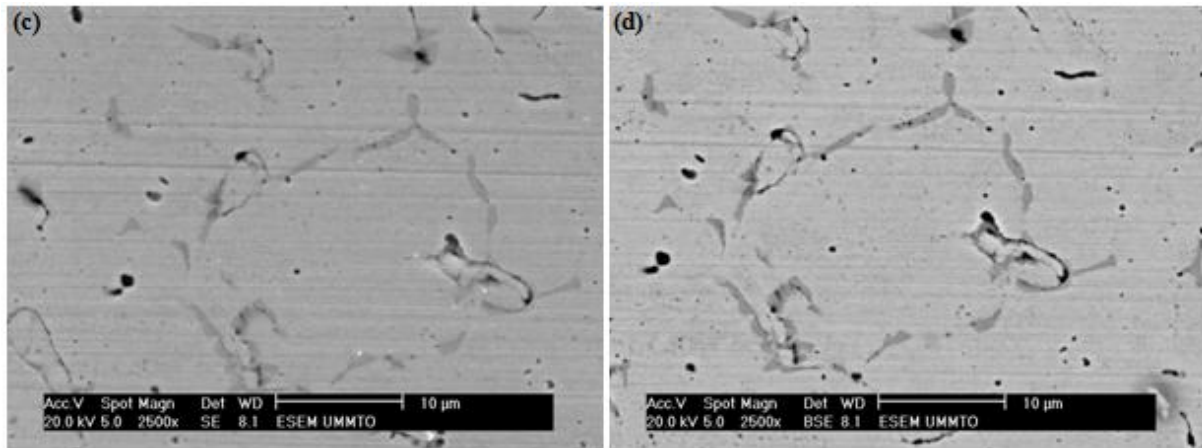
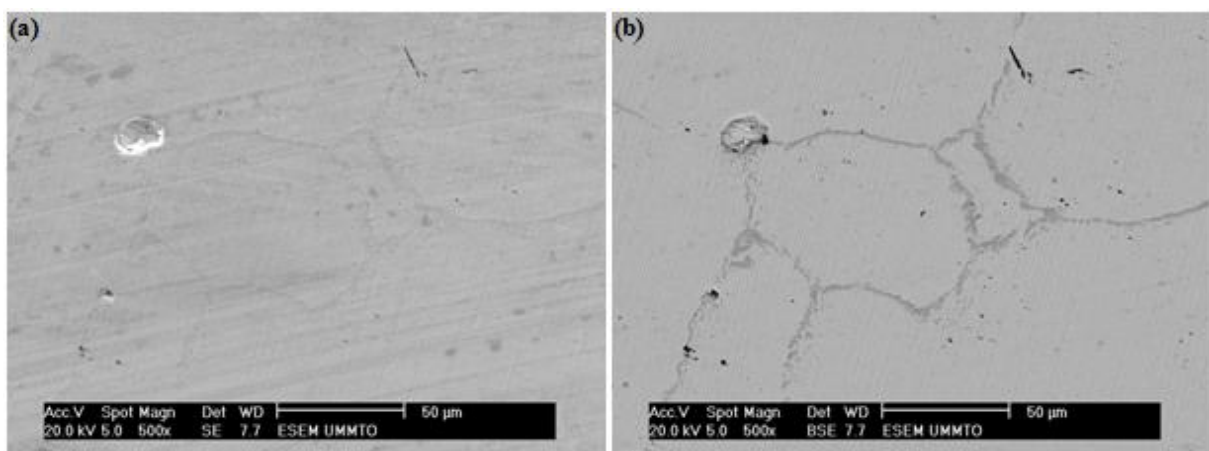


Figure V.7. Micrographies MEB du mélange Fe₂₀Cr₂C fritté à 1200°C.

La figure V.8. montre des images MEB obtenus en mode SE et BSE du mélange Fe-20Cr-2C broyé 50h et fritté à 1300°C.

Comme dans les cas précédents, la taille des grains est de l'ordre de 50μm. Nous constatons, en mode BSE, la présence de zones sombres comme illustré dans la figure V.8.b. zones contenant des phases à éléments de nombre atomique Z faible. Par comparaison entre ces micrographies (en mode SE et en BSE) on peut constater l'existence des micropores (points noirs).

L'examen des micrographies V.8.c et V.8.d avec un grandissement de 1000X (2 fois plus agrandies) révèle des grains de taille relativement élevée. Les zones sombres présentes sur la micrographie correspondent aux carbures formés à partir des éléments légers. Ce résultat est confirmé par les analyses DRX.



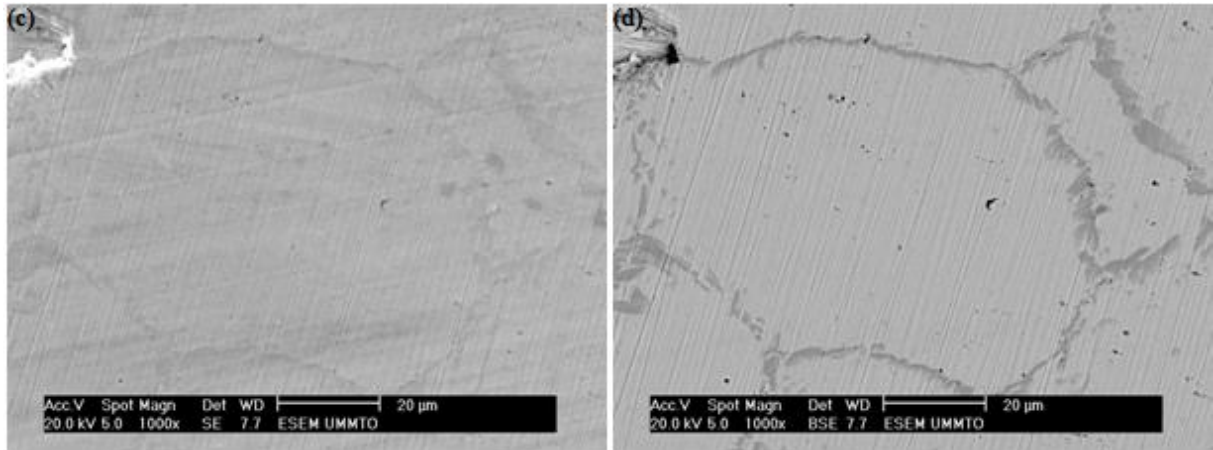


Figure V.8. Micrographies MEB du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1300°C.

V.2.2. Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)

V.2.2.1. Mélange Fe20%Cr1%C

Afin de pouvoir suivre l'évolution structurale du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h en fonction de la température du frittage nous avons procédé à des analyses par diffraction des rayons X. L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sur la figure V.9.

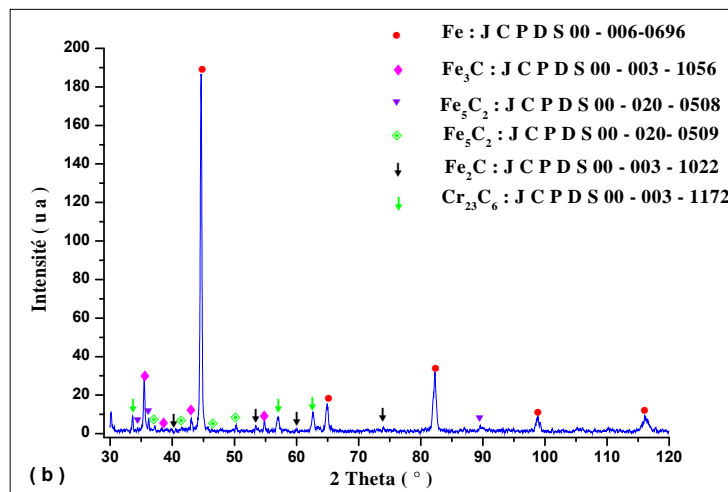
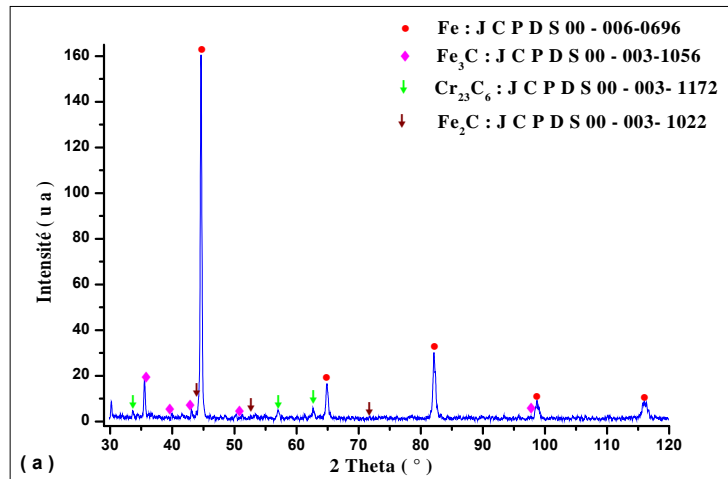
L'identification des phases présentes dans le mélange Fe20%Cr1%C a montré l'apparition des pics caractéristiques du fer et ce pour les différentes températures du frittage. A partir du diffractogramme obtenu à la température 1100°C (Fig.V.9.a) nous constatons aussi la formation de deux carbures de fer Fe₃C et Fe₂C. Des pics caractéristiques du carbure de chrome de faibles intensités ont été également identifiés il s'agit du Cr₂₃C₆.

L'augmentation de la température de frittage jusqu'à 1200°C a permis la formation de nouveaux carbures de fer tels que Fe₅C₂ comme le montre les diffractogrammes de la figure V.9.b. Ce phénomène est attribué à une probable reprecipitation des atomes du fer en dehors de leurs réseaux sous l'effet de la température. En ce qui concerne le diffractogramme du mélange Fe20%Cr1%C fritté à 1300°C, l'identification des phases présentes a révélé seulement l'apparition des pics caractéristiques du fer avec une dissolution quasiment

complète des carbures du fer ainsi que ceux du chrome. Ce résultat est également confronté par les données du diagramme de phases Fe-Cr-C [75].

Pour mieux mettre en évidence l'évolution structurale du mélange Fe20%Cr1%C broyé à 50h et fritté à 1100, 1200 et 1300°C, nous avons effectué une superposition de tous les diffractogrammes (*Fig. V.10*).

A partir de la figure V.10, nous constatons une nette augmentation de l'intensité des pics de diffraction avec la température de frittage accompagnée d'une diminution des élargissements des raies de diffraction. Ce qui est fort probablement dû à une augmentation de la taille des cristallites.



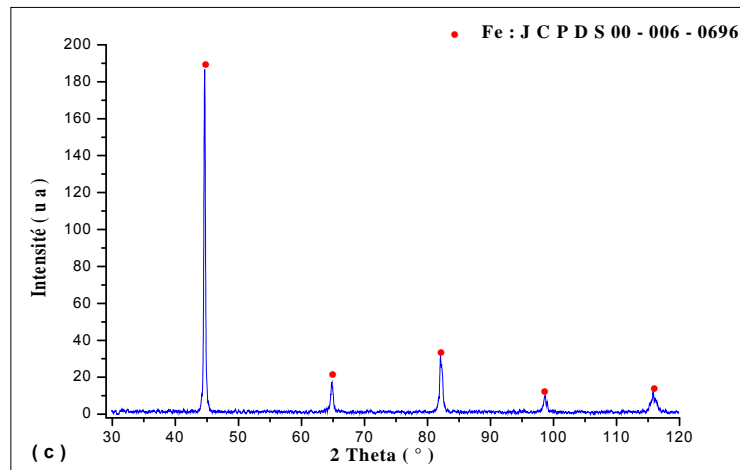


Figure V.9. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h et fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b). 1200°C ; (c). 1300°C.

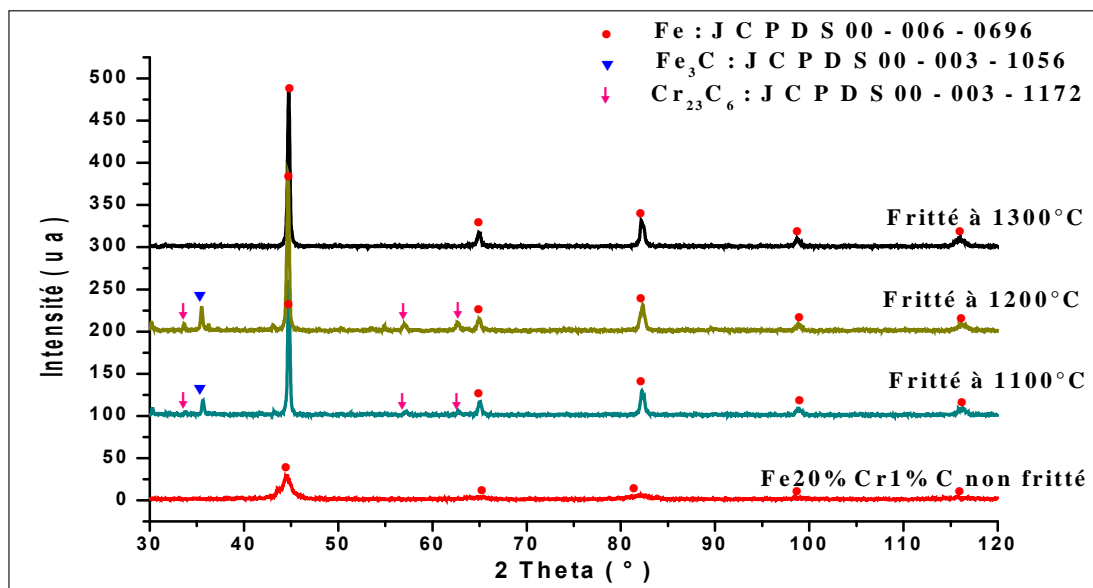


Figure V.10. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr1%C broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.

Afin de permettre l'observation du décalage des pics nous avons également représenté un agrandissement des raies correspondant aux pics (110) du fer (Fig. V.11). Sur cette figure, un fort décalage vers les grands angles est observé. Il résulte essentiellement de la diminution du paramètre de maille de fer. Ce

phénomène ne peut être expliqué que par la précipitation inter granulaire des carbures en dehors de la maille du fer [76].

V.2.2.1.1. Evolution de la taille des cristallites et taux de microdéformation pour le mélange Fe20%Cr1%C.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux des microdéformations a été effectué comme décrit précédemment (en utilisant la méthode de la largeur intégrale). L'ensemble des résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.1. La figure V. 12 montre l'évolution de ces deux paramètres pour les trois températures de frittage.

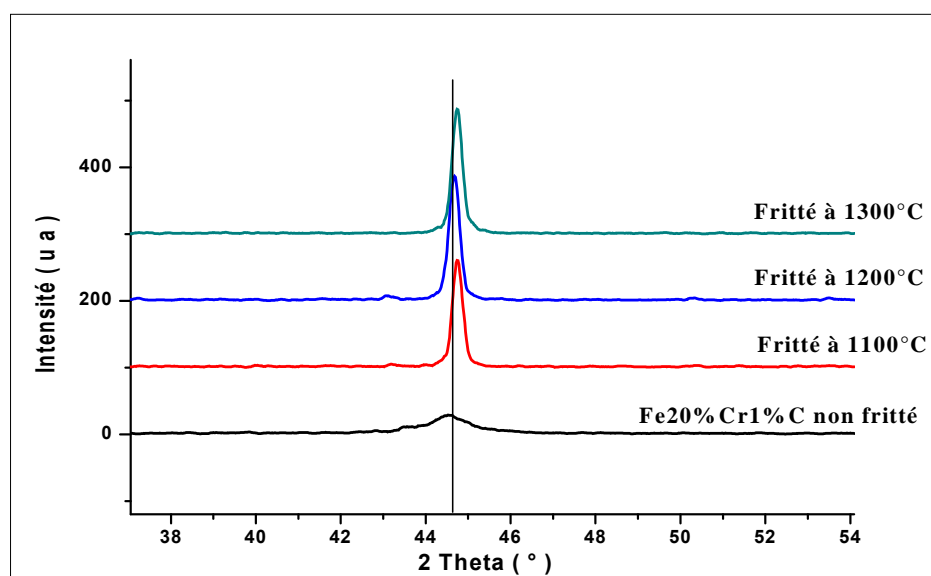


Figure V.11. Evolution du pic le plus intense (110) du fer pour le mélange Fe20%Cr1% broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.

Tableau V.1 : Valeurs de la taille des cristallites et du taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr1%C.

Température (°C)	Taille des cristallites (nm)	Taux de microdéformation (%)
1100	26,6	0,27
1200	72	0,26
1300	95,5	0,22

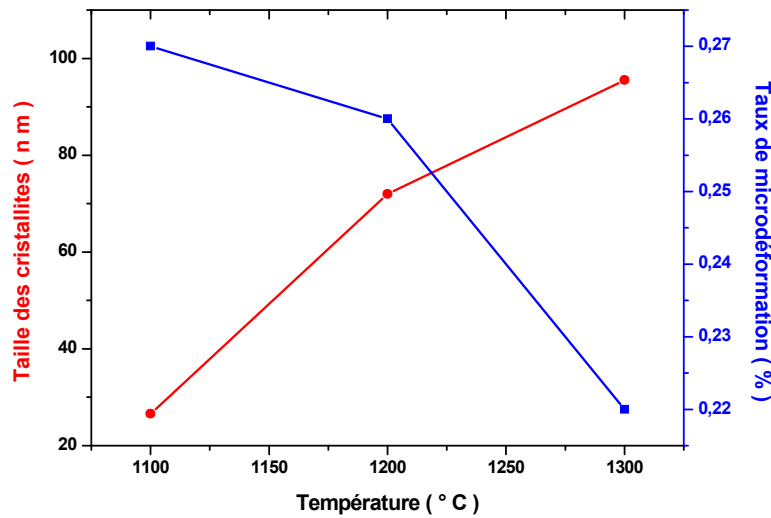


Figure V.12. Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr1%C en fonction de la température du frittage.

Sur la figure V.12, nous remarquons une augmentation rapide de la taille moyenne des cristallites dans l'intervalle de températures 1100 -1200°C. Ce qui peut être attribué à la formation des ponts de raccordement entre les particules et l'accélération du phénomène de diffusion sous l'effet de la température. A partir de 1200°C, la taille des cristallites semble avoir une évolution un peu plus lente puisque elle passe de 72nm à 1200°C à une valeur de 95,5 nm pour une température de frittage de 1300°C. Ce phénomène trouve probablement son origine dans la formation d'une grande concentration des carbures aux joints de grains conduisant à la limitation du phénomène de diffusion donc à un ralentissement du grossissement de grains.

En ce qui concerne le taux de microdéformations, on constate une diminution lente jusqu'à la température 1200°C où une chute brutale est observée puisque elle passe de 0,26 à 0,22% à 1300°C.

V.2.2.2. Mélange Fe20%Cr2%C

Comme le cas du mélange Fe20%Cr1%C, le mélange Fe20%Cr2%C est aussi caractérisé par diffraction des rayons X. L'ensemble des diffractogrammes obtenus en fonction des différentes températures du frittage sont représentés dans la figure V.13.

L'identification des phases présentes dans le mélange Fe20%Cr2%C broyé à 50h et fritté à 1100°C, 1200°C et 1300°C à été faite comme précédemment à l'aide du logiciel HighScore qui nous a permis d'identifier les pics caractéristiques et le relevé des valeurs nécessaires pour le calcul des tailles de cristallites.

A partir du diffractogramme du mélange Fe20%Cr2%C traité à 1100°C, nous avons pu identifier une grande concentration des carbures suite à l'augmentation du pourcentage massique des atomes de carbone. En effet, la figure V.13.a. révèle l'apparition de plusieurs carbures de fer tels que Fe₃C, Fe₅C₂ et Fe₂C. Des pics de carbure de chrome ont été également identifiés à cette gamme de température, il s'agit de Cr₂₃C₆. L'augmentation de la température de frittage jusqu'à 1200°C (Fig. V.13.b) a permis la formation d'un autre carbure de fer : le Fe₂₀C₉.

A partir du diffractogramme du mélange Fe20%Cr2%C fritté à 1300°C (Fig. V.13.c), l'identification des phases à montré seulement l'apparition des pics du fer suite la dissolution quasi-complète des carbures.

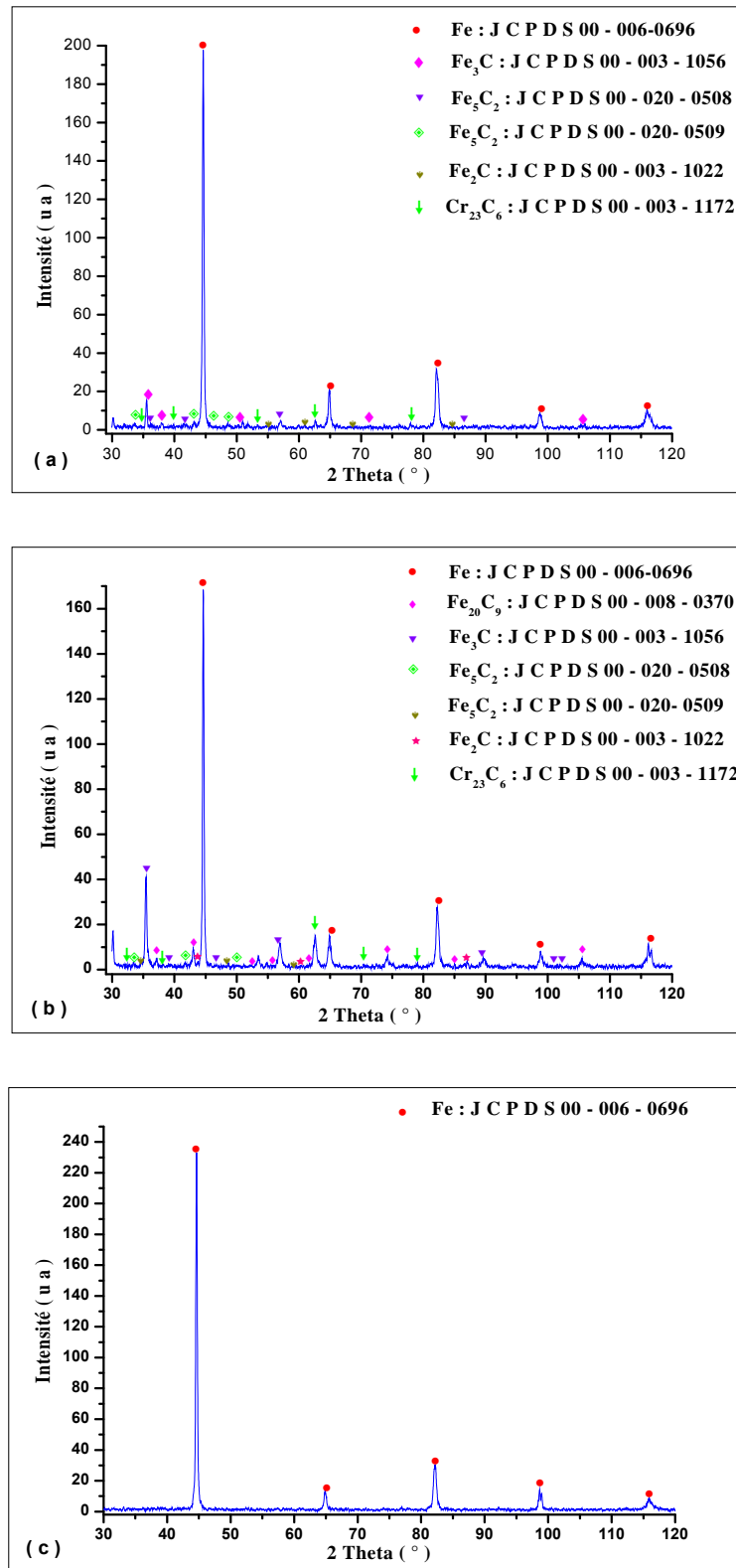


Figure V.13. Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h et fritté à différentes températures : (a). 1100°C ; (b).1200°C ; (c).1300°C.

Afin de pouvoir tirer beaucoup d'informations sur l'évolution structurale du mélange Fe20%Cr2%C, nous avons superposé tous les diffractogrammes en fonction de la température du frittage (Fig. V.14).

L'analyse de ces diffractogrammes nous a permis de constater une augmentation graduelle de l'intensité des pics de diffraction avec la température du frittage.

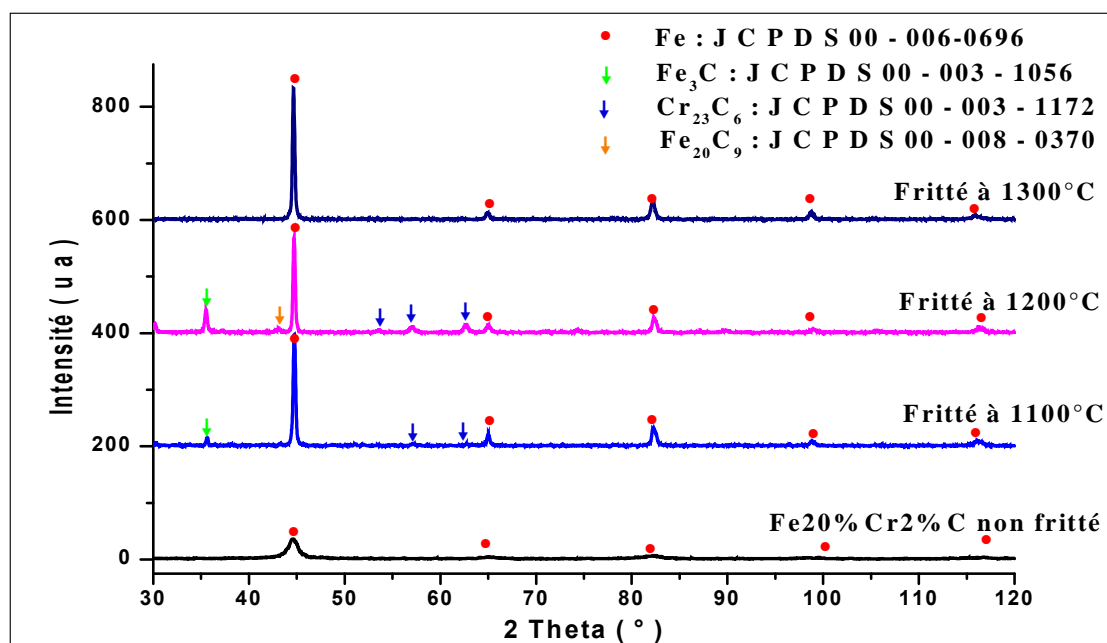


Figure V.14. Superposition des diffractogrammes du mélange Fe20%Cr2%C broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.

La figure V.15. représente un zoom du pic le plus intense du fer en fonction de la température du frittage. Sur cette figure, nous remarquons un décalage des pics vers les grands angles, qui est la conséquence de la réduction du paramètre de maille après la précipitation des carbures [76]. Comparativement au mélange Fe20%Cr2%C non fritté, nous constatons aussi une diminution des élargissements des pics de diffraction avec l'augmentation de la température du frittage.

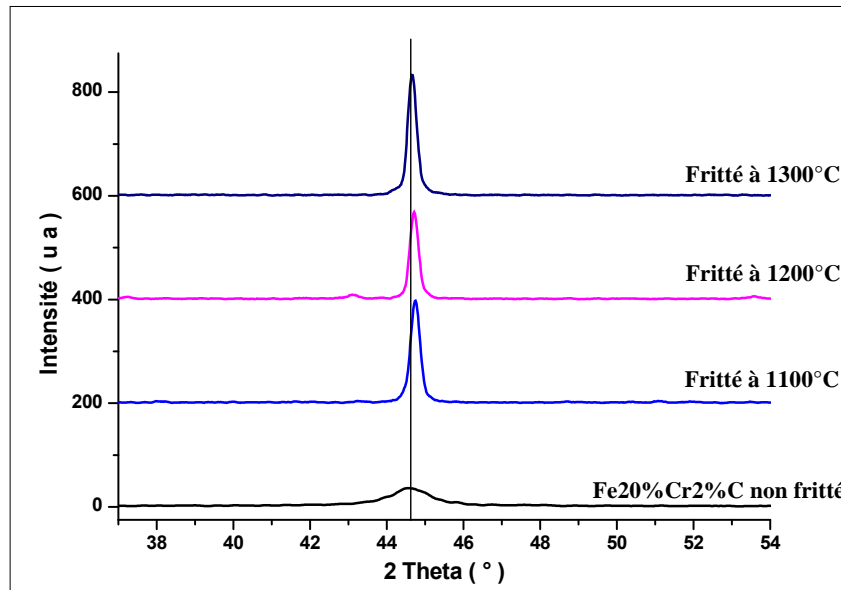


Figure V.15. Evolution du pic le plus intense (110) du fer pour le mélange $Fe_{20}\%Cr_{2}\%C$ broyé 50h, non fritté et fritté à 1100, 1200 et 1300°C.

V.2.2.2.1. Taille des cristallites et taux de microdéformation pour le mélange $Fe_{20}\%Cr_{2}\%C$

Les résultats obtenus pour le calcul de la taille moyenne des cristallites et des taux de microdéformations sont illustré dans le tableau V.2. La figure V. 16 montre l'évolution de ces deux paramètres pour les températures de frittage 1100, 1200 et 1300°C.

Tableau V.2. Valeurs de la taille des cristallites et taux de microdéformations pour le mélange $Fe_{20}\%Cr_{2}\%C$.

Température (°C)	Taille des cristallites (nm)	Taux de microdéformation (%)
1100	23,8	0,28
1200	49	0,14
1300	62,5	0,10

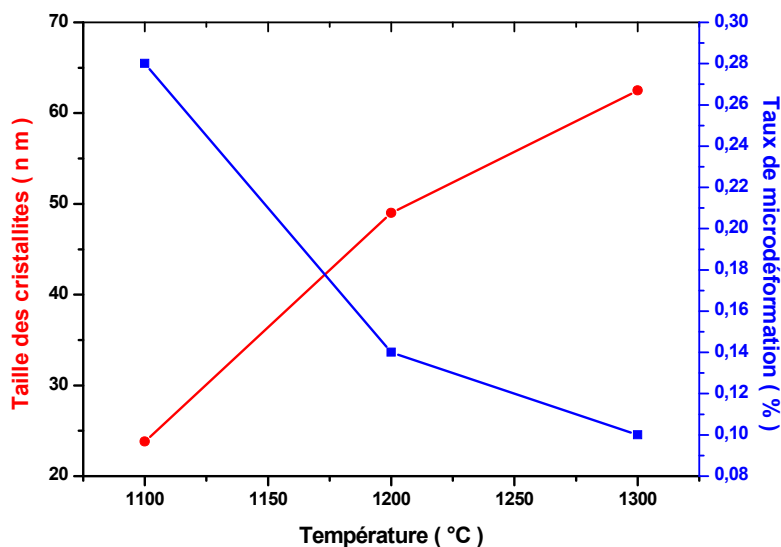


Figure V.16. Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformation du mélange Fe20%Cr2%C en fonction de la température du frittage.

Sur cette figure, nous remarquons que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température du frittage. Une augmentation rapide dans l'intervalle de température 1100°C-1200°C est notée puisque la taille des cristallites passe de 23,8nm à 49nm. Cette augmentation est relativement plus lente dans le domaine de température 1200°C-1300°C puisque elle passe seulement de 49nm à 62,5 nm.

Le taux de microdéformation diminue avec l'augmentation de la température du frittage, phénomène attribué à une relaxation des contraintes suite aux mouvements diffusionnels au cours du frittage.

V.3. Influence de l'ajout de 1% et 2% en masse du graphite sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température du frittage.

Afin de comparer l'évolution de la taille des cristallites à température après l'ajout de 1% et 2% du graphite, nous avons choisi de superposer l'ensemble des courbes obtenus pour les mélanges Fe20%Cr, Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C (Fig. V.17).

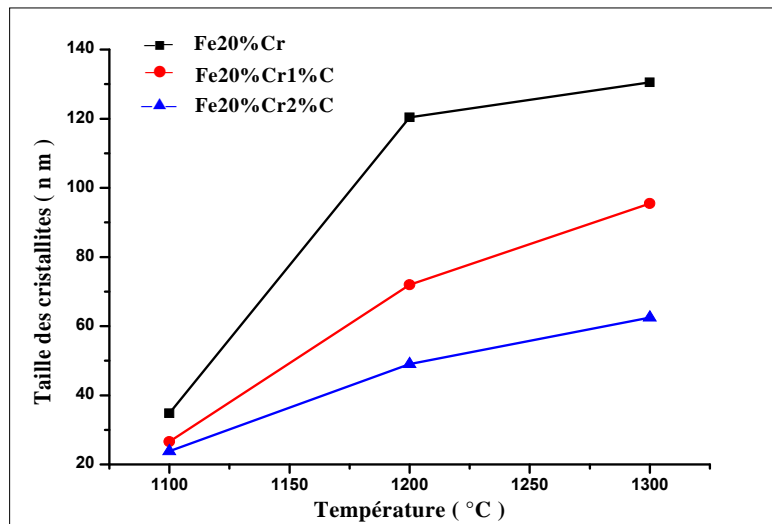


Figure V.17. Influence du pourcentage massique du graphite sur l'évolution de la taille des cristallites à température.

A partir de cette figure, nous pouvons constater que la taille moyenne des cristallites a évolué d'une manière différente pour chacun des mélanges. En effet l'évolution de la taille des cristallites du mélange non dopé (Fe20%Cr) est rapide comparativement aux mélanges Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C pour lesquels nous remarquons une augmentation lente de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température du frittage et ce jusqu'à 1200°C, température à partir de laquelle l'allure des courbes change de pente et évolue lentement. Notons aussi que l'ajout d'un grand pourcentage de graphite a une influence déterminante sur la réduction de la taille des cristallites puisque pour chaque

température du frittage, les mélanges ayant du graphite présentent des tailles des cristallites plus faibles comparativement au mélange sans ajout.

Pour conclure, l'ajout de 2% en masse du graphite est plus avantageux en termes de la réduction de la taille des cristallites que l'ajout de 1% du graphite. Ceci peut être expliqué par le fait que la formation d'une grande quantité de carbures (comparativement au mélange à 1% de carbone) et leur précipitation intergranulaire jouent le rôle de barrière de diffusion qui contribuent à la minimisation du phénomène du grossissement des cristallites et favoriser ainsi leur stabilité à température.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de projet de fin d'études, nous avons étudié en premier lieu l'influence de la durée du broyage sur l'évolution structurale et microstructurale des poudres nanostructurées Fe20%Cr élaborées par broyage à haute énergie.

L'élaboration des poudres nanostructurées Fe20%Cr a été réalisée avec succès à l'aide d'un broyeur planétaire de type MiniMill II et ce pour différentes durées de broyage allant de 1 à 50h. Les poudres obtenues ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage(MEB) et par diffraction de rayons X (DRX).

L'étude de la morphologie des poudres Fe20%Cr par microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer l'évolution de l'aspect microstructural des particules en fonction de la durée du broyage. En effet une réduction de la taille des grains est observée à différents temps de broyage. Il semble que pour les petites durées de broyage, le mode utilisé et les conditions de broyage favorisent la formation des structures lamellaires qui sont la conséquence des phénomènes de fractures et de soudures. A partir de 10h de broyage, la forme des particules commence à devenir sphérique et les lamelles ont tendance à s'agglomérer. Ce qui mène à dire qu'il est impossible de différencier les deux éléments qui constituent le mélange initial. Le prolongement de la durée du broyage jusqu'à 50h nous a permis aussi de constater une considérable réduction de la taille des particules qui présentent un aspect de plus en plus homogène.

L'étude structurale des mélanges Fe20%Cr par diffraction des rayons X (DRX) a montré un décalage des pics de diffractions vers les petits angles. Ce qui a été expliqué par la formation de la solution solide du chrome dans le fer à partir de 6h de broyage ainsi que par l'augmentation du paramètre de maille de fer

puisque ce paramètre est passé de 2,8667Å à une valeur de 2,8805Å après 50h de broyage.

A partir des analyses des diffractogrammes obtenus, nous avons constaté une diminution progressive de l'intensité des raies de diffraction et un accroissement important des élargissements des pics de diffraction. Ce qui est une conséquence de la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations à l'intérieur des domaines cohérents.

L'évaluation de la taille moyenne des cristallites du mélange Fe20%Cr broyé à différentes durées de broyage a été faite par la méthode de la largeur intégrale. A partir des résultats obtenus nous avons constaté une diminution rapide de la taille des cristallites dès les premières heures de broyage puisque elle s'est passée de 211nm à une valeur de 72nm après une durée de broyage de 3h. En revanche nous constatons une diminution lente de la taille des cristallites et une tendance à leurs stabilisations après 10h de broyage.

L'évolution de la taille des cristallites a été de nouveau abordée aux cours des traitements thermique du frittage pour le mélange Fe20%Cr à 1100°C, 1200°C et 1300°C. L'augmentation de la taille des cristallites s'est traduite par une augmentation de l'intensité des pics de diffraction ainsi que la diminution de leurs largeurs.

L'ajout de 2% du graphite au mélange Fe20%Cr a montré des effets positifs en terme de la réduction de la taille des cristallites puisque il a entraîné la formation des carbures à haute température. Ces carbures intergranulaires jouent le rôle de barrières de diffusion contribuant à la minimisation du phénomène du grossissement des grains ainsi qu'à leurs stabilités.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : J. JERIER, *Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets*, université Joseph FOURIER, 2009.

[2] : F. TOUSSAINT, *Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres*, thèse de doctorat, INPG, 2001.

[3] : J. BARRALIS, G. MAEDER, *Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, normalisation*, Edition Nathan, 2005.

[4] : S. GALDEANO, *Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre*, thèse de doctorat, Université Paris 7, 2001.

[5] : M. GRAFOUTE, *Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique*, thèse de doctorat, université du Maine, 2004.

[6] : B. TOUGAS, *contributions à l'amélioration de l'usinabilité des pièces fabriquées par métallurgie des poudres à l'aide de particules de deuxième phase*, mémoire université Laval Québec, 2008.

[7] : L. OLMOS, *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète*, thèse du doctorat, institut polytechnique de Grenoble, 2009.

[8] : H. CHEMANI, *corrélation entre microstructure, processus de division, propriétés physiques dimensionnelles et surfaciques des poudres SnO₂ élaborées par voie chimique en vue de leurs application dans des domaines diversifiés (céramique)*, thèse de doctorat, université M'Hamed BOUGARA- Bumerdes, 2007.

- [9] : Q. hien bui, *polycristaux à grains ultrafins élaborés par métallurgie des poudres : microstructure, propriétés mécaniques et modélisation micromécanique*, thèse de doctorat, université paris 13, 2008.
- [10] : A. FRACHON, *Modélisation et Simulation Numérique de la Compression en Matrice de Poudres Métalliques*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, septembre 2002.
- [11] : Jean-Marc Auger, *Etude de la frittabilité de composites céramique-métal (alumine-acier inoxydable 316L) - Application à la conception et à l'élaboration de pièces multimatériaux multifonctionnelles architecturées*, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2010.
- [12] : T. Dung Do, *étude des liaisons entre éléments Nickel-Titane en vue d'élaboration de matériaux architecturés : réalisation, caractérisation, métallurgie et mécanique*, thèse de doctorat, université de GRENOBLE, 2014.
- [13] : B. desplanques, *assemblage de multimatériaux en bicouches massives : étude expérimentale, modélisation et simulation du cofrittage*, thèse de doctorat, école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2014.
- [14] : A. Malinge, *étude du frittage de poudres de carbure de Silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres*, thèse de doctorat, université bordeaux 1, 2011.
- [15]: K. Lu, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties*, *Mater. Sci. Eng.* R 16 (1996) 161-221.
- [16]: J. M. Grenèche, *Magnetic Phases in Alloys and Nanostructured Systems*, *Hyperfine Interactions* 144/145(2002) 151–160.
- [17]: Niihara, K., *the certinial memorial issue* 99, p. 974(1991).
- [18]: Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. *Acta mater*, 48 pp: 1-29, (2000).

- [19] R.W.Siegel, Nanostructured *Materials- mind over matter*, Elsevier, Volume 3, Issues 1-6, p. 1-182(1993).
- [20]: G. Le Caër and P. Delcroix, *Nanostructured Materials*, **7**, 127-135 (1996).
- [21]: H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **32**, 223 (1989).
- [22]: E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, Phys. *Rev. Lett.*, **75** 3874 (1995)
- [23]: H. J. Flecht, *Nanostructured. Materials*, **6**, 33 (1995)
- [24]: E.Gaffet, Nanomaterials: *a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development Nanomaterials Research Group – UMR CNRS 5060*, 2011
- [25] : Miryam Ricaud et Stephanie Devel, *les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030*, INRS, Novembre 2015.
- [26] : D. CARLAC'H, Y. HEMERY, *étude prospective sur les nanomatériaux*, DIGTIP 2004.
- [27]: Kumar, K. S., Swygenhoven, H. V., & Suresh, S. (2003). *Mechanical behavior of Nanocrystalline metals and alloys*. Acta Materialia, **51**, 5743-5774.
- [28] : C. de Sansal, *plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation*, thèse de doctorat, école centrale des arts et manufactures, Paris, 2007.
- [29]: Sauthoff, G. (1994). Plastic deformation. In Westbrook (éd.), *Intermetallic Compounds, Principles and Praticice* (pp. 924-925). John Wiley and Sons.
- [30]: Shen, T. D., Koch, C. C., Tsui, T. Y., & Pharr, G. M. (1995). On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. Journal of Materials Research, **10**(11), 2892-2896.

- [31]: Zhoo, Y., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G., *the effect of triple junctions and grain boundary on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P*. Scripta Mater., 48: pp 825-830. (2003).
- [32]: Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 51, 447-556.
- [33]: Huang, J.Y, Chen, S., Wang, Z., Kempa, K., Wang, Y.M., Jo, S.H., Chen, G., Dresselhaus, M.S., and Ren, Z.F., *Superplastic carbon nanotubes*, Nature 439, 281 (2006).
- [34]: McFadden, S. X., Mishra, R. S., Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P., & Mukherjee, A. K. (1999). *Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys*. Nature, 398, 684-686.
- [35] : N.Boukherroub, *élaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux $Fe_{100-x} Al_x$* , mémoire de magister, université M'hamed Bougara Boumerdes, 2010
- [36] : Aída Maria Ponce Del Castillo, *Les nanomatériaux sur le lieu de travail Quels enjeux pour la santé des travailleurs ?*, European Trade Union Institute, 2013.
- [37] : M.Ricaud, O.Witshchger, *les nanomatériaux définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention*, INRS 2012.
- [38] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 43 (1983), 1017-1019.
- [39] E. Hellstern and L. Schultz, "Glass formation in mechanically alloyed transition-metal-Zr alloys, Phil. Mag. B 56 (4) (1987), 443-448.
- [40] J. S. Benjamin and T. E. Volin , Metall. Trans., 5 (1974) 1929.

- [41] E.Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L.Guichard, P. Delcroix, A Mocellin and O. Tillement, Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *J. Mater. Chem.* 9 (1999), 305-314.
- [42] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. In Mat. Sci.* 46 (2001), 1-184
- [43] [19] Benjamin JS. *Metal Powder Rep* 1990; 45:122.
- [44] Gilman PS, Benjamin JS. *Annu Rev Mater Sci* 1983; 13:279.
- [45] Lee PY, Koch CC. *J Mater Sci* 1988; 23:2837.
- [46] Davis RM, Koch CC. *Scripta Metall* 1987; 21:305.
- [47] Davis RM, McDermott B, Koch CC. *Metall Trans* 1988; A19:2867.
- [48] Lee PY, Koch CC. *Appl Phys Lett* 1987; 50:1578.
- [49] Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH. *Scripta Metall Mater* 1992; 26:1727.
- [50] Suryanarayana C. *Intermetallics* 1995; 3:153.
- [51] F. Popa, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) a l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, février 2008.
- [52] John F. Radavich, Effect of Alpha Chromium on Long Time Behavior of Alloy 718, Materials Department - Purdue University West Lafayette, IN 47907.

- [53] J. J. Heger. The formation of sigma phase in 17 per cent chromium steel. In American Society for Testing Materials Special Techniques Publication, volume 110, Atlantic City, 1950. ASTM.
- [54] H. Masumoto, H. Saitô, and M. Sugihara. On the anomaly of the specific heat at high temperatures in α phase alloys of iron and chromium. Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy, 5:209, 1953.
- [55] Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, Morphology of Fe–Cr alloys, Materials Science and Engineering A241 (1998) 159–168.
- [56] J.M. Joubert, Crystal chemistry and Calphad modeling of the δ phase, Progress in Materials Science 53 (2008) 528–583.
- [57] J.O. Andersson, B. Sundman. Thermodynamic properties of the Cr-Fe system. Calphad, 11 (1): 83-92, (1987).
- [58] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet, Properties of mechanically alloyed $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ powder mixtures: Mossbauer study, Physica B 357 (2005) 319–325.
- [59] P. Brajeh, M. Ananda Rao, H. C. Verma. Mossbauer spectroscopic studies of Fe-20%Cr ball milled alloy. Hyperfine interact. 169: 1259-1266, 2006.
- [60] Rajeev Gupta, R.K. Singh Raman, Carl C. Koch, Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe–10Cr alloy, Materials Science and Engineering A 494 (2008) 253–256.

- [61] Sébastien Paris, Frédéric Bernard, Eric Gaffet. Elaboration d'un matériau nanostructuré FeAl par le procédé MAFAPAS, Conférence Matériaux 2002.
- [62] Lulu Li, MostafaSaber, WeizongXu, YuntianZhu, CarlC.Koch, Ronald O. Scattergood, High temperature grain size stabilization of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Hf additions, *Materials Science&Engineering A*613(2014)289–295.
- [63] : E. Wenger, *Installation et mise en œuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire*, thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.
- [64] : Marie-Laure Avenel-Le Guerroue, *développement d'une nouvelle génération de détecteurs microstructurés à base de semi-conducteurs pour l'imagerie médicale de rayons X*, thèse de doctorat, université Paris sud XI, 2012.
- [65] : R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris (2002).,
- [66]: P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux 1, 2012.
- [67]: S. Coste, *Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel*, thèse de doctorat, université de limoges 2003.
- [68]: G.K. Williamson et W.H. Hall, *Acta Met.*, 1 (1953) 22-31.
- [69] : Vincent Ji, *contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructurale et mécanique des matériaux hétérogènes*, thèse de doctorat, université des sciences et technologies Lille 1,2003.

[70] : D.Louer, *microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X*, EDP sciences, Les Ulis, J.Phys.IV France 103(2003).

[71] : N .Durand, L.Bimbault, K.F.Badawi et ph.Goudeau, *mesure par diffraction des rayons X des microdéformations dans des films minces texturés d'Au*, J.Phys.IV France 4(1994)1025-1032.

[72] : J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A. D. Romig, Jr., Ch. E. Lyman, Ch. Fiori, E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, second edition 1992.

[73]: B. Ghosh, S.K. Pradhan, *microstructure characterization of nanocrystalline Fe₃C synthesized by high-energy ball milling*, journal of alloys and compounds 477 (2009) 127–132.

[74]: S.J. Campbell, G.M. Wang, A. Calka, W.A. Kaczmarek, *ball milling of Fe₇₅-C₂₅: formation of Fe₃C and Fe₇C₃*, materials science and engineering A226-228 (1997) 75-79.

[75]: A.V.Khvan, B.Hallstedt, C.Broeckmann, *A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 46(2014)24–33.

[76]: V.M. Suntharavel Muthaiah, L. Hari Babu, Carl C. Koch, Suhrit Mula, *feasibility of formation of nanocrystalline Fe-Cr-Y alloys: mechanical properties and thermal stability*, materials characterization 114(2016) 43-53.