

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université MOULOUD MAMMERRI de Tizi-Ouzou  
Faculté du Génie de la construction  
Département de Génie mécanique



# MEMOIRE

DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie mécanique  
Option Sciences des matériaux

## Thème

*Elaboration de matériaux nanostructurés Fe-Cr  
par mécanosynthèse et frittage : étude  
structurale des produits par diffraction des  
rayons X*

Proposé et dirigé par :

MM. NECHICHE Mustapha et  
AMIROUCHE Saïfi

Réaliser par :

BEN ABDESSELAM Djedjiga

Promotion 2016/2017

## *Remerciements*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes plus vifs remerciements ainsi que ma sincère reconnaissance à Monsieur NECHICHE Mustapha, Maître de conférences au département de Génie Mécanique, et Monsieur AMIROCHE Saïfi de m'avoir proposé ce sujet consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail.*

*Je remercie Monsieur AZEM Saïd, professeur au département de Génie Mécanique de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres de jury pour avoir acceptés de faire part du jury de soutenance.*

*Que les enseignants de l'université Mouloud Mammeri qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements. Ainsi que tout le personnel du laboratoire SDM du département de Génie Mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

BEN ABDESSELAM Djedjiga.

---

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail,*

*A mes parents,*

*A ma petite sœur,*

*A mes cousins et mes cousines,*

*A ma grande sœur et à son mari et ces enfants,*

*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 .....	3
I.2. Avantages de la métallurgie des poudres.....	3
I.3. Procédés de fabrication des poudres métalliques.....	3
I.3.a. Procédés mécaniques.....	4
I.3.b. Procédés par voie physico-chimique .....	5
I. 4. Caractéristiques des poudres métalliques .....	7
I. 5. Procédés de mise en forme.....	10
I. 5.1. Principaux procédés de compressions des poudres.....	10
I. 5.2. Etapes de la compression des poudres .....	11
I.6. Le frittage .....	11
I.6.1. Les différents types de frittage.....	12
I. 7. Les nanomatériaux. ....	14
I.7.1. introduction .....	14
I.7.2. Définitions .....	14

I.7.3. L'élaboration et l'étude de ces nouveaux matériaux .....	14
I.7.4. Procédé de fabrication des nanomatériaux.....	14
I.7.4. Les différentes familles de nanomatériaux .....	18
I.7.5. Divers classes de nanomatériaux .....	19
I.7.6. Champs d'applications des nanomatériaux .....	21
I.7.7. Propriétés des nanomatériaux .....	22
I.7.7.1. Propriété mécanique.....	22
I.7.7.2. propriétés électriques .....	24
I.7.7.3. propriétés magnétiques .....	24
I.7.8. effets des nanomatériaux sur la santé et l'environnement .....	25

## **Chapitre II : Le broyage à haute énergie, Cas du système fer-chrome**

II.1. broyage à haute énergie .....	29
II.1.1. Introduction.....	29
II.1.2. processus de broyage à haute énergie.....	30
II.1.3. les différents mélanges de poudre .....	31
II.1.4. Les paramètres du broyage.....	31
II.1.5. Les différents types de broyeurs.....	32
II.2. Etude du système alliage métallique Fe-Cr .....	36
II.3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr.....	39
II.4. Elaboration des matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse.....	40

II.5. Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr .....	40
II.6. L'influence de la température de recuit et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-Cr.....	41
II.7. Influence de l'ajout d'éléments stabilisant sur la nanostructure des systèmes Fe-Cr.....	44

## **Partie II : Partie expérimentale**

### **Chapitre III : Matières premières et procédures expérimentales**

III.1. Introduction .....	49
III.2. Matières premières .....	49
III.2.1. Analyses microstructurales des poudres de départ .....	50
III.2.2. analyse structurale des poudres de départ .....	51
III.3. Procédures d'élaboration .....	51
III.3.1. Le broyage à haute énergie .....	51
III.3.2. Paramètres de broyage .....	53
III.3.3. Procédures de broyage .....	53
III.4. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage.....	54
III.4.1. La compaction uniaxiale à froid.....	54
III.4.2. frittage .....	55
III.5. techniques de caractérisation .....	56
III.5.1. la diffraction des rayons X.....	56
III.5.1.1. Le principe de la diffraction des rayons X.....	56

III.5.1.2. Les différents éléments constitutifs d'un diffractomètre des rayons X .....	57
III.5.1.3. Méthodes d'analyse des profils des raies .....	62
III.5.1.4. Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale.....	62
III.5.1.5. Paramètre influençant sur l'estimation de la taille des cristallites et le taux de microdéformations par diffraction des rayons X (DRX).....	64
III.5.1.6. Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction .....	64
III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	65

## **Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations.**

IV.1. caractérisation microstructurale du mélange Fe20%Cr.....	70
IV.2. caractérisation structurale du mélange Fe20%Cr par diffraction des rayons X.....	72
IV.2.1. calcul du paramètre de maille .....	77
IV.2.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et les microdéformations.	79
IV.2.3. Calcul de l'angle de diffraction et la largeur intégrale pour tous les pics de l'échantillon étalon (silicium .....	80
IV.2.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations pour les différentes durées du broyage .....	82
IV.3. Effet du traitement de frittage sur la nanostructure du mélange Fe-20% Cr broyé 50 h .....	83

IV.3.1. caractérisa par DRX .....	83
IV.3.1.1. Calcul de la taille des cristallites et le taux de microdéformations .....	87
Conclusion générale .....	89

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Schéma de procédé d'atomisation à l'eau.....	5
<b>Figure. I.2</b> : Schéma d'un four tubulaire.....	6
<b>Figure I.3</b> : dispositif de tamisage des poudres métalliques .....	8
<b>Figure I.4</b> : Schéma du principe de la compression à froid.....	10
<b>Figure I.5</b> : les principales étapes de la métallurgie des poudres.....	12
<b>Figure I.6</b> : les différents types de frittage .....	12
<b>Figure I.7</b> : Evolution schématique du frittage de deux sphères.....	13
<b>Figure I.8</b> : Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudre .....	13
<b>Figure I.9</b> :les deux approches d'élaboration des nanomatériaux Manufacturés.....	15
<b>Figure I.10</b> : schéma illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gleiter (1989).....	16
<b>Figure I.11</b> : produit de la technique sol-gel .....	17
<b>Figure I.12</b> : (a) broyeur a mouvement planétaire .....	17
(b) mouvement des billes.	
<b>Figure I.13</b> : différentes classes de nanomatériaux selon Siegel (1991 .....	19
<b>Figure I.14</b> : différentes classes de nanomatériaux selon Niihra .....	20
<b>Figure I.15</b> : les différentes familles des nanomatériaux selon Gleiter (2000 .....	21
<b>Figure I.16</b> : courbe contrainte-déformation du ( $\mu_{Cu}$ ) et ( $n_{Cu}$ ).....	23
<b>Figure I.17</b> : déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu .....	24
<b>Figure I.18</b> : mouvement des nanoparticules dans l'organisme humain.....	26
<b>Figure. II.1</b> : Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et collage.....	30
<b>Figure. II.2</b> : Schéma d'un broyeur de type attriteur .....	33
<b>Figure. II.3</b> : a) Schéma d'un agitateur SPEX .....	33
<b>Figure. II.3</b> : b) Broyeur vibratoire type SPEX 8000.....	34
<b>Figure. II.4</b> : Schéma d'un broyeur horizontal.....	34
<b>Figure. II.5.a</b> ) : Schéma d'un broyeur planétaire (vue de dessus .....	35

<b>Figure. II.5.b) : Broyeur planétaire (P5 et P7 .....</b>	<b>35</b>
<b>Figure. II.6 : Diagramme de phase de système binaire Fe-Cr présenté par Andersson et Sundman en 1987.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure .II.7 : Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr .....</b>	<b>41</b>
<b>Figure. II.8 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min .....</b>	<b>42</b>
<b>Figure. II.9 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120min.....</b>	<b>42</b>
<b>Figure. II.10 : Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et frittés à 700°C pendant 5, 30 et 60min .....</b>	<b>43</b>
<b>Figure II.11 : Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120min .....</b>	<b>43</b>
<b>Figure II.12 : (a).Evolution de la taille des cristallites et de la microdureté Vickers(b) en fonction de la température de recuit pour les différentes compositions du mélange .....</b>	<b>45</b>
<b>Figure II.13 : Diagramme d'équilibre Fe-Zr.....</b>	<b>46</b>
<b>Figure II.14 : Diagramme d'équilibre Fe-Hf .....</b>	<b>46</b>
<b>Figure III.1 : Morphologie de la poudre de Fe initiale avec grandissement de a) 100 fois et b) 500 fois.....</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.2 : morphologie de la poudre de Cr initiale avec grandissement de a) 100 fois et b) 500 fois.....</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.3. Analyse DRX des poudres initiales.....</b>	<b>51</b>
<b>Figure. III.4 : Broyeur planétaire de type MiniMill2 .....</b>	<b>52</b>
<b>Figure. III.5 : Schéma illustrant le principe de fonction d'un broyeur planétaire à bille .....</b>	<b>52</b>
<b>Figure. III.6 : Dispositif de mise sous argon .....</b>	<b>54</b>
<b>Figure.III.7 : photographie de la presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons.....</b>	<b>55</b>
<b>Figure. III.8 : Schéma du four de frittage .....</b>	<b>55</b>

<b>Figure. III.9 :</b> Famille de plans réticulaires de distance $d$ , sur les quels diffracte un faisceau de rayon X .....	57
<b>Figure. III.10 :</b> Schéma illustrant le principe de la production des rayons X .....	58
<b>Figure. III.11 :</b> Différents types de configuration.....	59
<b>Figure. III.12 :</b> Schéma illustrant le principe d'un détecteur semi-conducteur .....	60
<b>Figure. III.13 :</b> Schéma illustrant le principe d'un détecteur des rayons X à scintillation.....	61
<b>Figure. III.14 :</b> Photographie du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance .....	62
<b>Figure. III.15 :</b> Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et largeur intégrale .....	63
<b>Figure. III.16 :</b> Schéma illustrant les différents contributeurs à l'élargissement des raies de diffraction.....	64
<b>Figure III.17 :</b> Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	66
<b>Figure.III.18 :</b> Schéma illustrant l'ensemble des radiations peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	67
<b>Figure. III.19 :</b> Photographie du MEB Philips ESEM XL 30.....	68
<b>Figure IV.1 :</b> Evolution du mélange de poudre du Fe20% a) non broyé, (b) broyé 1h, (c) broyé 3h, (d) broyé 6h .....	70
<b>Figure IV.1 (suite) :</b> Evolution du mélange de poudre du Fe20%Cr e) broyé 10h, f) broyé 15 h, g) broyé 20h, h) broyé 30h, i) broyé 40h, j) broyé 50 h .....	71
<b>Figure IV.2 :</b> Diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (a)non broyé, (b) broyé 1 h, (c) broyées 3 h, (d) broyées 6 h.....	72
<b>Figure IV.2 (suite) :</b> Diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (e) broyées 10h, (f) broyées 15h, (g) broyées 20h, (h) broyées 30h, (i) broyées 40 h, (j) broyées 50 h.....	73
<b>Figure IV.3 :</b> Superposition de tout les diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr.....	74
<b>Figure IV.4 :</b> Evolution de pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.....	75
<b>Figure IV.5 :</b> Déconvolution des pics de diffraction et micrographies MEB en mode	

électrons rétrodiffusés (BSE) du mélange Fe-20%Cr broyé 1h (a et a'), 3h (b et b'), 6 h (c et c' .....	76
<b>Figure IV.5 (suite) : Déconvolution des pics de diffraction de Fe et Cr dans le mélange Fe-20%Cr broyé pendant 10heures .....</b>	<b>77</b>
<b>Figure IV.6 : Evolution du paramètre de maille du fer en fonction de temps de broyage.....</b>	<b>78</b>
<b>Figure IV.7. Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicium.....</b>	<b>79</b>
<b>Figure IV.8. Evolution de la largeur intégrale carrée en fonction de <math>\tan \theta</math> .....</b>	<b>80</b>
<b>Figure IV.9. Evolution de la largeur intégrale instrumentale en fonction l'angle de diffraction.</b>	<b>81</b>
<b>Figure IV.10. Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux microdéformations du mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage .....</b>	<b>83</b>
<b>Figure IV.11. Diffractogramme du mélange Fe-20%Cr broyé 50h fritté à différentes températures, (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C .....</b>	<b>84</b>
<b>Figure IV. 11 (suite) : Diffractogramme du mélange Fe-20%Cr broyé 50h fritté à différentes températures, d) 1100°C, e)1200°C, f) 1300°C .....</b>	<b>85</b>
<b>Figure IV.12 : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr en fonction des températures de frittage .....</b>	<b>86</b>
<b>Figure IV.13 : Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe-20%Cr broyé 50 non fritté et fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C .....</b>	<b>87</b>
<b>Figure IV.14 : Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformations en fonction de la température de frittage.....</b>	<b>88</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Exemple d'applications des nanomatériaux.....	21
<b>Tableau II.1</b> : Principales propriétés du fer et du chrome .....	37
<b>Tableau III.1</b> : Données relatives aux poudres de fer et de chrome utilisées.....	49
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres du broyage.....	53
<b>Tableau IV.1</b> : Valeurs de $\theta$ , $d_{hkl}$ et $(a)$ en fonction du temps de broyage pour le pic le plus intense (110) du fer.....	78
<b>Tableau IV.2</b> : Angle et largeur intégrale pour chaque pic de diffraction de l'échantillon étalon.....	80
<b>Tableau IV.3</b> : Largeur intégrale instrumentales pour quelques angles de diffraction.....	81
<b>Tableau IV.4</b> : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et le taux de microdéformations pour différentes durées du broyage.....	82
<b>Tableau IV.5</b> : Valeurs moyennes des tailles des cristallites et le taux de microdéformations pour différentes températures frittage.....	87

# **Introduction générale.**

# Introduction générale

La métallurgie des poudres est l'une des techniques de fabrication les mieux adaptées pour certaines pièces à base de matériaux réfractaires et à formes géométriques complexes. Cette filière de métallurgie permet de réaliser des pièces en peu d'étapes, avec de négligeables pertes de matières premières tout en permettant d'atteindre de grandes précisions dimensionnelles.

Les matériaux nanostructurés constituent une famille de matériaux dont l'intérêt est de plus en plus grandissant en raison des larges applications qu'ils trouvent dans divers domaines technologiques. La taille nanométrique de leurs structures leur confèrent des propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques par comparaison à celle du matériau massif.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'élaboration de ces matériaux à nanograins. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer entre autre la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale, ablation laser et le broyage à haute énergie. Cette dernière permet l'obtention de poudres nanostructurées métastables, notamment à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

Le broyage mécanique à haute énergie est une technique très utilisée, que ce soit à l'échelle industrielle ou dans le domaine de la recherche scientifique, vu sa grande capacité de production, son faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Le broyage se déroule généralement à sec dans un broyeur équipé d'un ou plusieurs conteneurs (jarre) contenant la poudre à broyer et les billes (voire autres éléments de broyage). Lors du broyage, les violentes agitations auxquelles est soumise la jarre font que les billes, animées d'un mouvement aléatoire et à grandes vitesses, s'entrechoquent entre elles et avec les parois de la jarre "écrasant" au passage les particules de poudres. La répétition de ces mouvements et chocs à grandes fréquences provoque d'importantes déformations plastiques des particules de poudres. Selon l'énergie de broyage (vitesse des billes, fréquence des chocs, durée du broyage, rapports volumiques billes/poudres, etc), cette opération produit différentes modifications structurales des poudres selon leur nature. Dans le cas des poudres métalliques élémentaires, le broyage à haute énergie peut provoquer une importante réduction de la taille des particules au point où une interdiffusion des éléments devient possible grâce à l'augmentation de la température par transformation d'une partie de l'énergie de broyage en chaleur. C'est la mécanosynthèse.

Notre travail est une contribution au projet de recherche initié au laboratoire Elaboration des matériaux, Caractérisation et Modélisation (LEC2M) portant sur l'élaboration d'un matériau nanostructuré Fe-20%Cr (% m.). Il s'agit d'une étude de l'évolution structurale du mélange Fe-20%Cr en fonction de la durée de broyage et, une fois la nanostructure obtenue, de l'influence de la température de frittage sur la stabilité de la nanostructure. Pour cerner ces changements de structure, nous faisons

appel essentiellement à la diffraction des rayons X qui permet le calcul de la taille des cristallites et du taux de microdéformations en utilisant la méthode Williamson-Hall.

Ainsi, ce mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre, qui suit cette introduction, est consacré à une synthèse bibliographique comportant des généralités sur la métallurgie des poudres, à savoir les méthodes d'élaboration, de mise en forme et de densification. En second lieu un aspect global sur les nanomatériaux, à savoir leurs classifications, leurs méthodes d'élaborations et leurs propriétés. Ce chapitre comporte aussi une représentation des effets des nanomatériaux sur la santé et sur l'environnement.
- Le second chapitre décrit la technique d'élaboration, la mécanosynthèse. Un aperçu général sur le système Fe-Cr suivi d'un résumé de l'état de l'art sur 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 utilisées dans ce travail. Ce chapitre comporte aussi la description de la méthode de la largeur intégrale, utilisée dans ce travail pour le calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et les interprétations que nous apportons.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus et des perspectives.

**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 d'élaboration des poudres métalliques et céramiques et de matériaux finis obtenus à partir de ces poudres. Les procédés d'élaboration des matériaux à partir de poudres métalliques présentent un intérêt particulier en ce sens que la fusion totale de la matière première n'est pas nécessaire pour aboutir à un matériau dense.

La métallurgie des poudres est la meilleure voie pour l'élaboration de certains produits et l'unique pour l'obtention d'autres, elle présente un grand intérêt pour certaines fabrications industrielles : outils de coupe et de forage, de coussinets, filtres et mousse métalliques, échangeurs thermique, engrenages et pièces de moteurs, de combustibles nucléaires.

### I.2. Avantages de la métallurgie des poudres

L'élaboration par métallurgie des poudres permet des économies d'énergie puisqu'elle permet la suppression de l'étape de fusion du métal. En effet, le matériau dense est obtenu par *frittage* à une température inférieure à la température de fusion d'au moins l'un des constituants, processus grâce auquel les particules de poudres se soudent les unes aux autres suite aux phénomènes de diffusion [1, 2]. L'élaboration par métallurgie des poudres permet aussi de passer en peu d'opérations de la poudre métallique à une pièce mécanique finie, avec des meilleures précisions dimensionnelles ne nécessitant pas, ou peu, d'opération d'usinage. Ce qui réduit le temps et le coût de fabrication ainsi qu'une réduction de consommation de matière première (utilisée pratiquement à 100%). Ainsi, l'élaboration par métallurgie des poudres est souvent 20 fois moins chère et moins polluante que les autres procédés [3].

### I.3. Procédés de fabrication des poudres métalliques

Tous ces progrès n'existeraient pas sans les procédés de fabrication des poudres métalliques. Ces procédés permettent de produire de grandes quantités de poudres de plus en plus fines, aux propriétés spécifiques adaptées au frittage et à la fabrication de pièces remplissant les conditions de fonctionnement [4]. Ces procédés sont classés en deux grandes catégories selon le principe d'élaboration adopté : les procédés mécaniques et les procédés physico-chimiques.

### **I.3.a. Procédés mécaniques**

Les procédés par voie mécaniques permettent l'obtention des poudres métalliques d'éléments purs tels que le fer, le cuivre, le chrome, le tungstène et poudres d'alliages métalliques tels que les laitons (alliages Cu-Zn), bronzes (cuivre-étain). Ce procédé rassemble principalement trois techniques : la mécanosynthèse (le broyage à haute énergie), l'atomisation et le broyage.

#### **a. 1. Le broyage mécanique**

Le broyage mécanique est la technique la plus utilisée par l'homme, pour obtenir des particules en poudres fines, en utilisant des broyeurs à marteaux ou à bille. On brise facilement les métaux en petites granules s'il s'agit des métaux fragiles, mais pour les métaux ductiles, qui s'agglutinent en boules et deviennent difficiles à obtenir par cette technique, on peut les rendre provisoirement fragiles par chargement en hydrogène en utilisant des pré-alliages fragiles comme le fer-chrome [5]. Les particules obtenues sont généralement de formes irrégulières et de dimensions pouvant atteindre quelques dixièmes de micromètres [6].

#### **a. 2. Le broyage à haute énergie**

Le broyage à haute énergie se déroule dans un conteneur étanche avec des billes en acier très dure ou en céramique. Les collisions intenses et les chocs répétés à grandes fréquences entre les billes en acier et les particules ainsi que les parois du conteneur provoquent des déformations plastiques suivies de ruptures et soudure entre les particules jusqu'à la formation d'un mélange des différents constituants [7].

Le broyage à haute énergie permet l'aboutissement rapide de processus et permet aussi l'obtention de poudres nanostructurés, stable ou métastable, une partie de cette énergie se dégage en chaleur qui fait amorcer une réaction chimique entre les constituants et donne une poudre de nature chimique nouvelle, c'est ce qu'on appelle mécanosynthèse.

#### **a. 3. L'atomisation**

La technique d'atomisation repose sur la pulvérisation en fin gouttelettes par un gaz sous haute pression ou un jet d'eau à grande vitesse, d'un métal liquide qui coule dans une enceinte à travers un trou de diamètre très petit, cette dernière est sous atmosphère neutre ou sous vide pour éviter l'oxydation des métaux très réactifs.

Les gouttelettes du liquide se refroidissent le long de profil avant l'impact avec les parois de l'enceinte. Voir la figure I.1.

La taille et la morphologie des particules obtenues dépendent de temps de sphéroïdisation ainsi que le temps de solidification et la hauteur de l'enceinte [6].

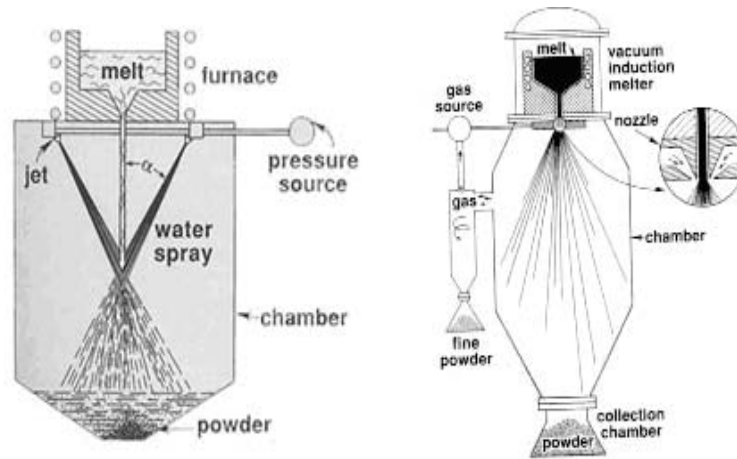


Figure I.1 : Schéma de procédé d'atomisation à l'eau et à gaz.

#### a.4.pulvérisation mécanique d'un métal liquide (D.P.G)

Cette technique est appelée aussi procédé D.P.G. Le métal liquide se transforme en gouttelettes d'environ 1mm de diamètre on se coulant sur une nappe d'eau qui se présente sous forme d'un double cône de révolution. Les gouttelettes du métal liquide sont ensuite pulvérisées par choc sur les couteaux, en acier réfractaire, d'un disque tournant à environ 3000 tours/minute [8]. Malgré que se procédé nous permet de produire environ 1 tonne de poudre de fer par heure mais la plus part de ses machines ont cessé en raison financières et grande consommation d'énergie par rapport aux nouvelles méthodes d'atomisations.

### I. 3.b. Procédés par voie physico-chimique

#### b.1. Réduction des oxydes

Ce procédé consiste à faire broyer un oxyde métallique, dans le but de réduire ce dernier en une poudre très fine, afin de maximiser la surface spécifique de cette poudre et faciliter la réaction de réduction qui se fait dans un four tubulaire à une température inférieure à la température de fusion du métal, à présence d'agents réducteurs (hydrogène, monoxyde du carbone). Voir la figure I.2. Cette technique contrairement à d'autres techniques nous permet de varier dans une certaine mesure la granulométrie, la forme et la répartition des grains, et aussi fabriquer de grande quantité de poudres, avec un haut degré de pureté.

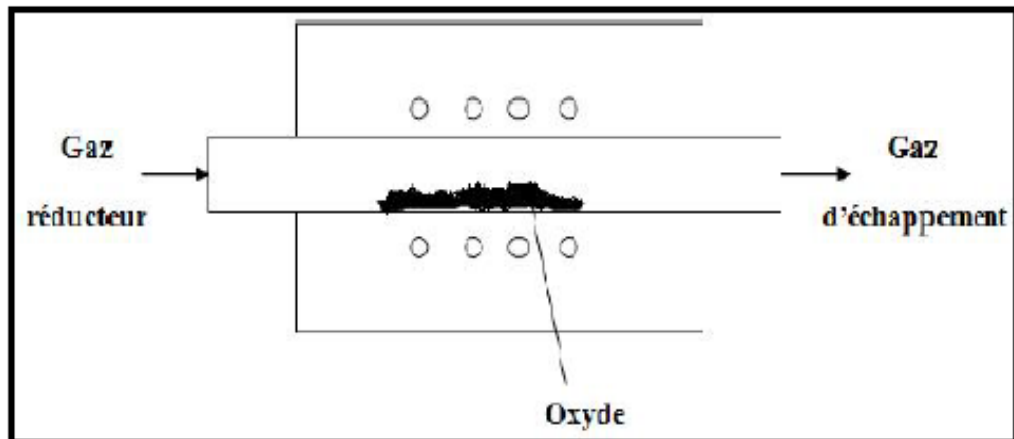


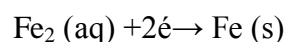
Figure. I.2 : Schéma d'un four tubulaire.

## b.2. L'électrolyse

Cette méthode se fait dans un bain ou on ajoute certains colloïdes avec une rapide circulation de grandes densité de courant et une température élevée de l'électrolyte, à concentration forte en acides et faible en ions métalliques [9].

L'avantage de cette méthode est l'obtention d'un dépôt de poudres métalliques à grande pureté à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques.

Les poudres de fer, de zinc et de nickel sont obtenues par dépôt cathodique lors de l'électrolyse de solutions aqueuses, par exemple, l'obtention d'un dépôt de poudre de fer électrolyse d'une solution du chrome ferreux  $\text{FeCl}_2$  se fait selon la réaction suivante :



Alors que celles de tungstène, de molybdène sont élaborées par précipitation à partir d'un sel dissous ou fondu.

## b.3. Décomposition thermique

Cette méthode est utilisée pour la production de poudres de nickel ou du fer. Elle se repose sur l'action du monoxyde de carbone Co sur du fer concassé ou du nickel, pour produire  $\text{Fe}(\text{Co})_5$  ou  $\text{Ni}(\text{Co})_4$  à une température moyenne ( $200^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ ), sous haute pression (200 atm), les produits sont condensés à l'état liquide à la température ambiante, puis dissociés sous forme de poudre par un chauffage simple [8].

Le prix des poudres obtenues est élevés, et cela revient aux caractéristiques du produit final (la forme sphériques, régulières et très fines des poudres), et aussi la pureté, les poudres obtenues sont très pures se que limite leur emploi à des applications où la pureté est primordiale.

## I. 4. Caractéristiques des poudres métalliques

Certaines caractéristiques liées à la nature et aux propriétés intrinsèques d'une poudre métallique, doivent être connues avant l'élaboration de pièces de qualité désirée, ces caractéristiques que nous passerons en revue ci-après, influence directement sur les conditions d'utilisations de la poudre et sur son comportement lors des différentes étapes de fabrication du produit final (pièces mécaniques). Les propriétés élémentaires d'une poudre métallique se rapportent aux propriétés individuelles de chacune des particules qui la composent, Celle-ci est la nature chimique, la morphologie des particules, la taille et la répartition granulométrique...

- **Composition chimique**

Il existe toujours des impuretés dans une poudre métallique, malgré son état physique et son appartenance chimique. On localise les impuretés avec la diffraction des rayons x ou la métallographie etc. ses éléments étrangers influent sur le comportement de la poudre lors de son utilisation et sur les caractéristiques du produit final.

- **Morphologie des particules**

Les procédés utilisés pour la fabrication des poudres métalliques influencent directement sur la forme des particules de poudre obtenue. Par exemple les particules de poudre obtenues par les procédés condensation ou pulvérisation ont des formes sphériques alors que celles obtenues par les méthodes électrolytique donnent des particules de poudre de forme dendritiques ou aiguillées.

La morphologie des grains influent sur les opérations de compactage et de frittage. Le coefficient de forme est introduit dans les calculs pour mieux exploiter cette donnée, et il est égal au rapport de la longueur à la largeur des particules.

- **Taille et répartition granulométrique**

La répartition granulométrique influe sur l'écoulement de la poudre, sa réactivité chimique, les échanges de chaleur avec le milieu environnant, cette répartition influence aussi sur le comportement de la poudre lors de frittage. Une poudre fine présente une surface spécifique élevée qui fait que les surfaces d'échange de matière deviennent importantes et permet de réduire le temps et la température du frittage, que pour une poudre grossière.

La distribution granulométrique est déterminée par différentes méthodes on cite, pour les particules de dimensions supérieures à 40  $\mu\text{m}$  est évaluée par la méthode de tamisage en générale, le dispositif est une série de tamis disposés les uns sur les autres, par ordre croissant de rayon des ouvertures, normalisées, de manière à avoir le plus fin en dessous des autres. Voir la figure I.3.



**Figure I.3 :** Dispositif de tamisage des poudres métalliques.

Ilya aussi la méthode d'adsorption de gaz (BET) qu'est très utilisé pour déterminer la surface spécifique des poudres.

Lors de l'élaboration des matériaux par métallurgie des poudres, il faut tenir compte des paramètres physiques : **la porosité, la masse volumique, et la densité.**

#### **a. porosité**

La porosité est l'ensemble des vides ou cavités de taille petite, d'un matériau solide, ces vides ou cavités peuvent être remplies de gaz. La porosité peut se présenter selon deux états :

##### **•Une porosité ouverte :**

Concerne les pores communicants entre eux et avec le milieu extérieur.

##### **• une porosité fermée :**

Concerne les pores qui ne sont pas reliés entre eux et isolés du milieu extérieur.

La porosité est aussi une valeur numérique définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

Le taux de porosité de la particule peut être calculé comme suit :

$$\varepsilon = V_v / V_p \cdot 100$$

Sachant que :

- $V_p$  est le volume de la particule.
- $V_v$  le volume total des pores et il peut être calculé comme suit :

$$V_v = V_{app} - V_m$$

- $V_{app}$  est le volume apparent et il est calculé à partir des dimensions du comprimé.
- $V_m$  est le volume de matière il est calculé comme suit :

$$V_m = m / \rho_t$$

- $m$  est la masse de la poudre.

- $\rho_t$  est la densité théorique de la poudre.

La porosité de la poudre représente la somme des porosités des particules et les porosités inter-particules, elle peut être calculée comme suit :

$$\varepsilon = V_v/V_p \cdot 100$$

Sachant que :

- $V_v$  est le volume total de la porosité des particules + le volume total des pores interparticules.
- $V_p$  est le volume de la matière + le volume total des pores.

### **b. Masse volumique**

Est une valeur numérique définie comme le rapport de la masse de la poudre avec son volume :

$$P = m/v$$

Sachant que :

- $m$  est la masse de la poudre.
- $V$  est le volume occupé par la poudre.

La masse volumique peut être vraie ou théorique :

- Masse volumique vraie (apparente) :

$$P_a = M/V$$

Sachant que :

- $M$  est la masse de la poudre.
- $V$  est le volume apparent de la poudre.
- Masse volumique théorique :

$$P_t = M_m/V_m$$

Sachant que :

- $M_m$  est la masse de la maille.
- $V_m$  est le volume de la maille.

### **c. Densité relative**

Est une valeur numérique définie comme le rapport de la densité apparente à la densité théorique :

$$d_r = d_a/d_t$$

Sachant que :

- $d_a$  est la densité apparente.
- $d_t$  est la densité théorique.

## I. 5. Procédés de mise en forme

### I. 5.1. principaux procédés de compressions des poudres

#### ✓ Compression uniaxiale :

La compression uniaxiale à froid est une technique qui concerne essentiellement les poudres métalliques. Celle-ci est fortement comprimée et mise en forme dans une matrice.

Dans l'industrie la compaction à froid se fait au moyen de presses automatiques disposant de deux pistons coulissant dans la matrice, voire la figure I.4, et fait glisser les particules les unes sur les autres en réduisant au maximum les espaces interparticules (appelés volume de porosité). La diminution de la porosité favorise la création de soudures plus ou moins résistantes et énergétiques. Lorsque la force de compression désirée est atteinte, le comprimé éjecté subit une expansion élastique liée aux propriétés mécaniques du métal (ou alliage) de la poudre. En pratique la poudre est comprimée à froid afin d'obtenir une pièce aux formes et dimensions désirées, et elle doit être suffisamment rigide pour être manipulée sans risque de cassure, cette pièce, appelée compacté vert ou compacté cru.

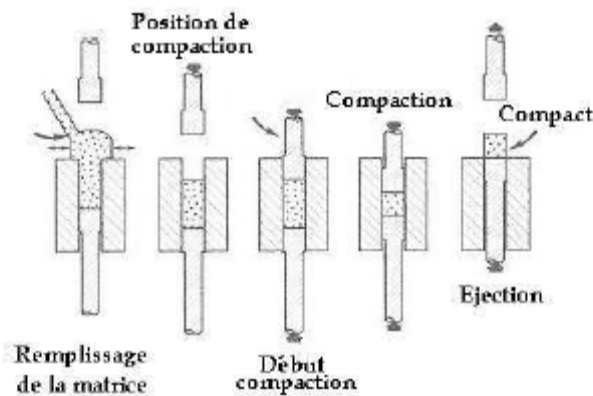


Figure I.4 : Schéma du principe de la compression à froid.

#### ✓ Compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP) est une méthode utilisée pour élaborer des poudres difficilement compressibles (carbure, céramiques techniques...), matériaux monocristallins, des matériaux à grains ultra fins et pour la synthèse de nouveaux matériaux [10]. Le procédé consiste à mettre une poudre dans un conteneur en acier inoxydable ou en verre pyrex sous vide, ensuite injecté un gaz de compression sous pression dans l'enceinte de la presse CIC pendant le traitement de frittage.

#### ✓ Compression isostatique à froid (CIF)

La compression isostatique à froid est une méthode de mise en forme des matériaux par métallurgie des poudres, s'effectue à température ambiante, cette méthode consiste à mettre une poudre dans un container souple étanche constitué généralement de polyuréthane, ce dernier subit à la poudre

une haute compression. Cette compression est exercée de manière approximativement identique dans toutes les directions (isostatique), dans le but d'améliorer l'uniformité de la densité dans la pièce.

## **I. 5.2. Etapes de la compression des poudres**

La compressibilité d'une poudre est sa capacité de se comprimer donc à quérir une forte densité sous de faibles pressions, la compression d'une poudre peut être décrite en trois stades :

### **1. Stade de réarrangement**

Les particules réorganisent leur position, c'est le phénomène de réarrangement. Les particules ont des degrés de liberté de déplacement et de rotation en effet, sous l'action de la pression les particules changent leur position en occupant un minimum de volume. Ce stade peut être accompagné de légères déformations élastiques des particules.

### **2. Stade de déformations élastiques et plastiques des particules**

Lors des contacts inter particules, les particules subissent des déformations aux zones de contact. Les déformations sont d'abord élastiques puis plastiques une fois que la limite élastique est atteinte il y a apparition des surfaces planes sur les grains, et cela crée un rapprochement des particules et diminution de la porosité.

### **3. Stade de déformations plastiques des particules sous haute pression**

La déformation plastique se propage dans toutes les particules, et vont jusqu'à écoulement du métal vers la porosité qui diminue le volume à une vitesse relativement élevée, alors à ce stade la porosité du comprimé est faible.

## **I. 6. Le frittage**

Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants, en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certains des propriétés du système (si non toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système, aux mêmes temps cette évolution entraîne une élimination progressive de la porosité. [11].

Le frittage permet de consolider un matériau après les étapes de mise en forme des matériaux par métallurgie des poudres, il permet de réaliser des pièces complexes avec des grandes précisions dimensionnelles, aussi est considéré comme un moyen très efficace dans la fabrication des pièces en séries. Il est considéré comme une étape importante du procédé de la métallurgie des poudres, voire la figure I.5. Les principales étapes de la métallurgie des poudres [12].

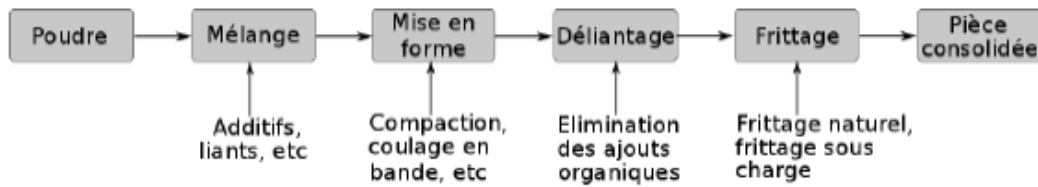


Figure I.5 : Les principales étapes de la métallurgie des poudres.

## La force motrice

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie interfaciale totale dans un compact de poudre de sorte à minimiser son énergie libre, cette énergie découle de la contribution des interfaces solide-gaz, d'aire  $S_{sg}$  et de tension superficielle  $\delta_{sg}$  et de l'apport des interfaces solide-solide au joint de grains, d'aire  $S_{ss}$  et de tension interfaciale  $\delta_{ss}$ .

L'énergie inter-faciale total  $E$  peut donc être exprimée par l'équation suivante : [12].

$$E = \delta_{sg} S_{sg} + \delta_{ss} S_{ss}$$

### I.6.1. Les différents types de frittage

#### 1) Le frittage peut être naturel ou sous charge

Le frittage peut s'effectuer sans contraintes mécaniques (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée), il s'agit de frittage naturel. Une pression peut être simultanément appliquée au chauffage, c'est le frittage sous charge, il est effectué dans le but d'obtenir une densification plus complète ou d'utiliser une température plus basse que dans le cas du frittage naturel [13].

#### 2) Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide

Pour la fabrication des pièces métalliques on utilise plus le frittage en phase solide, car le changement de dimension est faible. Et pour la fabrication de composites de matrices métalliques ou céramiques, on utilise le frittage en présence d'une phase liquide. Et s'il ya apparition de nouveaux composés à la fin du frittage, on parle de frittage réactif si non le frittage non réactif voir la figure I.6.

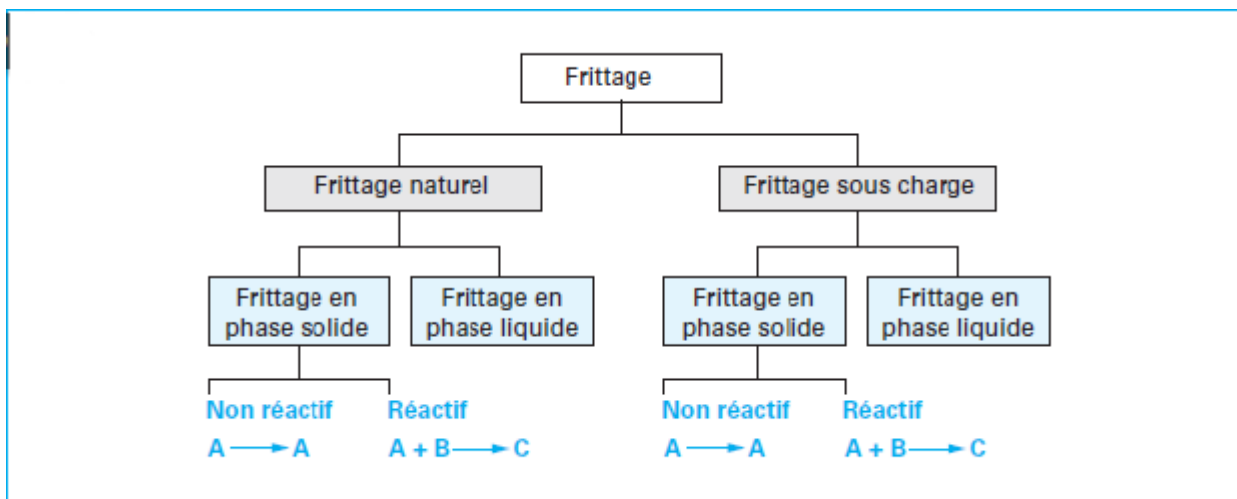
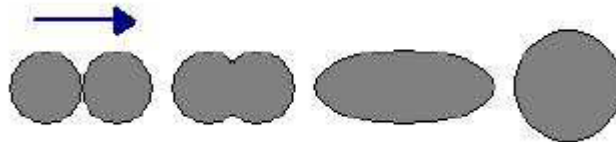


Figure I.6 : Les différents types de frittage.

### a) Le frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est un traitement thermique qui se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules, qui se fait principalement par déplacement d'atomes, on parle de la diffusion de matière. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces plus énergétiques comme les interfaces solide-gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide-solide.

A l'équilibre thermodynamique, le système se réduirait à une seule particule sphérique, comme le montre la figure I.7 par deux sphères en contact.



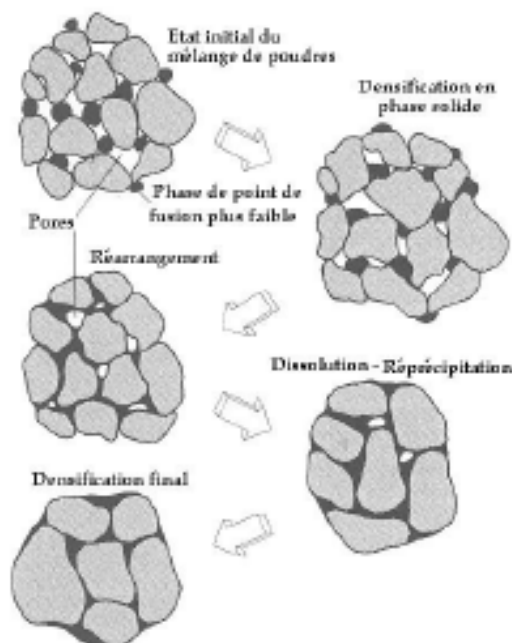
**Figure I.7 :** Evolution schématique du frittage de deux sphères.

### b) Le frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide pendant le traitement thermique.

La température du frittage doit être comprise entre les points de fusion des constituants, la propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage, la quantité de liquide peut être permanente et persiste pendant toute l'opération de frittage ou transitoire et tend à disparaître au cours du processus.

La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution-précipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure I.8.



**Figure I.8 :** Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudre.

## I. 7. Les nanomatériaux

### I. 7.1. introduction

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique, l'échelle à laquelle la matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques, ...), qui améliorent les caractéristiques des matériaux fabriqués.

### I. 7.2. Définitions

L'unité de référence du nanomatériau est le nanomètre (nm). Le préfixe nano vient du grec (Nanos) qui signifie nain (très petit). Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=0.000000001\text{m}$ )

Les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, ils possédant des propriétés particulières, grâce à une fraction très élevée d'atomes libres situés aux limites de leurs grains, et aussi à leur taille et structures nanométriques, qui sont inférieures à 100nm. C'est seulement par l'utilisation du microscope atomique, la microscopie à transmission électronique ou par la diffraction de rayons X que la taille des grains dans la gamme de nanomatériaux peut être visualisée.

### I. 7.3. L'élaboration et l'étude de ces nouveaux matériaux

L'élaboration et l'étude de ces nouveaux matériaux est faite grâce à une nouvelle technologie, dite nanotechnologie qu'on peut définir comme étant l'ensemble de théories, des techniques, des mécanismes qui permettent de produire et de manipuler des objets de taille comparable à celle des molécules et des atomes, de longueur caractéristique de l'ordre de quelques nanomètres.

L'utilisation de ces produits a connu un développement rapide (500000 tonnes de nanomatériaux ont été produits, et importés et distribués en France en 2012). **Actu Environnement (2014) Nanomatériaux : un encadrement réglementaire européen est nécessaire, selon l'Auses, 15 mai 2014.**

1827 produits contenant des nanomatériaux ont été référencés dans le monde en 2016 et seulement 54 en 2005. **Nanotechnology-projet on emerging nanotechnologies (consulté le 1<sup>er</sup> avril 2016).**

### I. 7.4. Procédé de fabrication des nanomatériaux

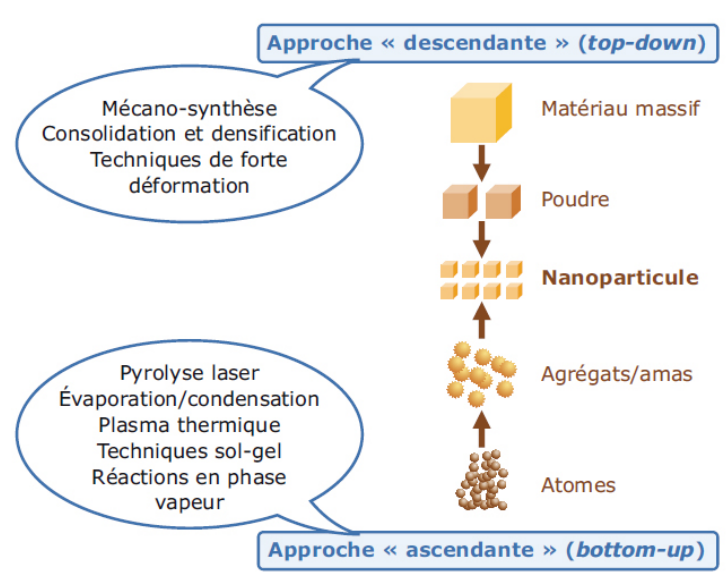
Il existe actuellement plusieurs procédés de fabrication des nanomatériaux. Les échantillons élaborés pour être testés expérimentalement, s'ils contiennent des défauts dans la nanostructure, et cela influence directement sur le comportement des nanomatériaux durant les essais. On distingue

différents types de défauts comme les défauts de nano-pores, des dislocations, d'interstitiels, de porosités ..., etc. et les fabricants des nanomatériaux cherchent toujours à améliorer le comportement de ce dernier.

Les procédés de fabrication sont classés selon deux approches dites top-down et bottom-up. Voir la figure I.09.

Dans l'approche top-down dite descendante, consiste à miniaturiser les structures existantes, commence par le matériau massif et décompose la microstructure en nanostructure par réduction de la taille des grains.

L'approche bottom-up dite ascendante correspond à la démarche inverse, elle consiste à la nanostructure 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.



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

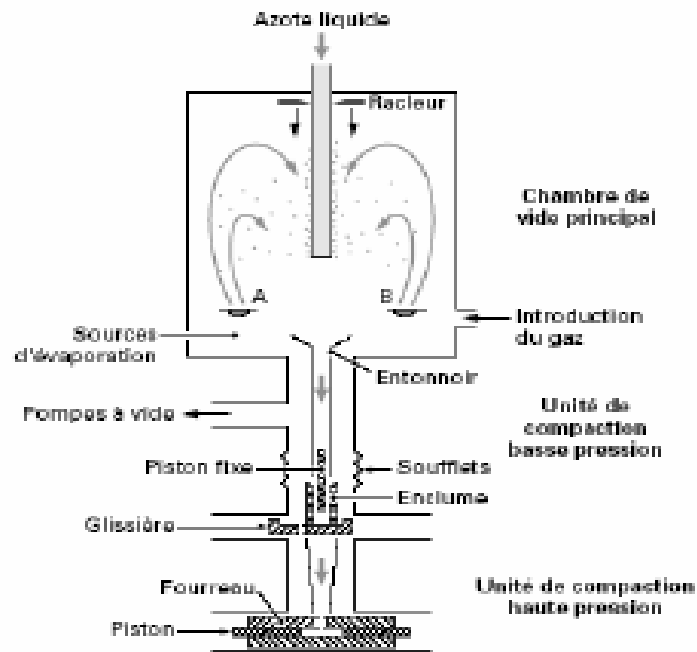
Les procédés permettant l'élaboration de nanomatériaux sont classés en trois catégories :

- **Procédés par voie physique**

Ces méthodes permettent d'élaborer des nanoparticules à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau cible par chauffage (l'évaporation/condensation, ablation laser, les micro-ondes).

- **Condensation par gaz inerte**

Gleiter a proposée la technique de condensation par gaz inerte en 1989. Cette technique consiste en l'évaporation des atomes du matériau source à l'intérieur d'une chambre, voir la figure I.11. [14].



**Figure I.10** : Schéma illustrant le principe de la technique de condensation par gaz inerte proposée par Gleiter (1989).

### • Procédés par voie chimique

Sont des méthodes d'élaboration des poudres à partir des solutions aqueuses ou organiques, on peut citer (la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale, les réactions en milieu solide, les réactions en phase vapeur (CVD)).

#### ➤ La méthode sol-gel

Cette méthode a été utilisée pendant plusieurs années pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques. D'énormes progrès en utilisant les techniques sol-gel ont été effectués ces dernières années pour la réduction de la taille des particules à partir des précurseurs organiques ou inorganiques.

Pour l'obtention des poudres, on doit éliminer les phases liquides interstitielles constituées d'alcool et d'eau piégés dans la structure du gel humide. Le séchage est un traitement thermique qui se fait à une température inférieure à 200°C on aboutit à un matériau qui peut avoir plusieurs formes, par exemple des matériaux massifs tel que des monolithes de verre ou des céramiques, des poudres, des fibres, des composites, etc. Voir la figure I.11.

La fabrication par les procédés sol-gel séduit de plus en plus car elle utilise des techniques simples et peu coûteuses.

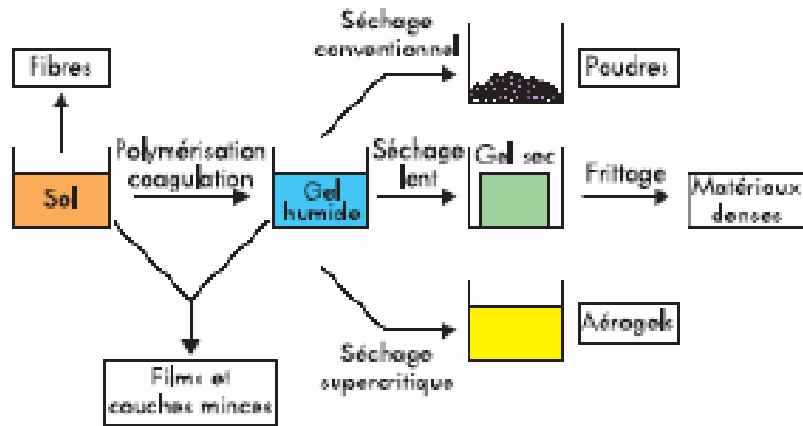


Figure I.11: Produit de la technique sol-gel.

• Procédés par voie mécanique

Parmi les techniques d’élaboration par voie mécanique, on peut citer (la mécanosynthèse, la consolidation et la densification et les techniques de forte déformation (torsion, laminage)).

➤ La mécanosynthèse (le broyage à haute énergie)

La mécanosynthèse (mechanical alloying) permet d’obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l’intérieur de broyeur, des poudres métalliques résultant des déformations plastiques suivies de fractures et diminution des tailles de domaines monocristallins. Elle permet d’obtenir des nano-objets ou des précipités dispersés de façon homogène. Voir la figure I.12.

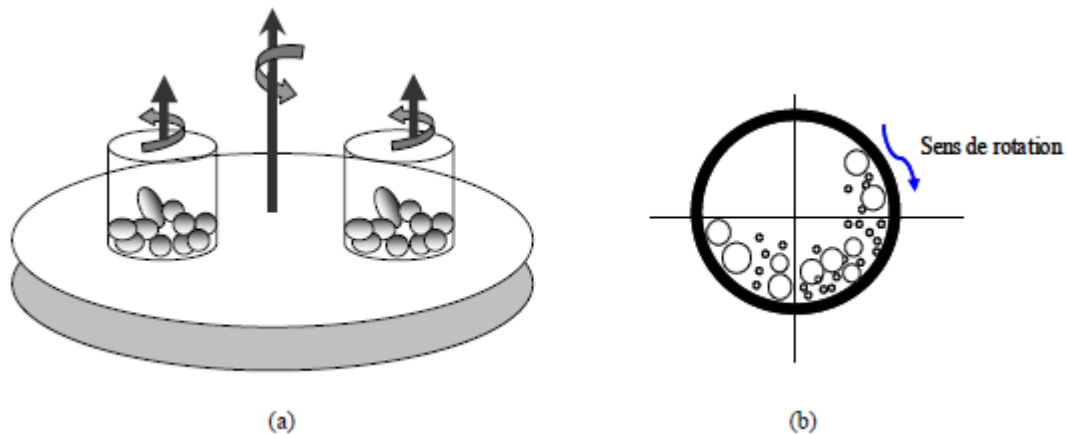


Figure I.12 : (a) Broyeur a mouvement planétaire.

(b) Mouvement des billes.

### I. 7.4. Les différentes familles de nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

**Les nano-objets :** les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou gel. Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprises entre 1nm et 100nm. Il est possible de distinguer trois catégories de nano-objets :

- **Les nanoparticules :** qui désignent les nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, etc....

- **Nanotubes, nano-filaments :** qui désignent les nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième significativement supérieure : nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore etc. ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètre et une longueur comprise entre 500nm et 10000 nm.

- **Les nano-feuillets ou nano-plats :** qui désignent les nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

**Les matériaux nanostructures :** les matériaux nanostructures ce sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Il est possible de distinguer plusieurs familles des nanostructures parmi les quelles :

- **Les agrégats agglomérats de nano-objets :** les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm.

- **Les nanocomposites :** ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermiques, etc.

- **Les matériaux nanoporeux :** ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

### I.7.5. Divers classes de nanomatériaux

#### a) Classification de Siegel et Niihara

Dans la littérature les nanomatériaux ont plusieurs classifications. Selon les travaux de Niihara (1991) et Siegel (1993) la classification des nanomatériaux repose sur la dimension de la phase ou des phases nanométriques (0, 1, 2, 3). [15, 16].

Les matériaux nanocristallins se présente selon Siegel sous différentes formes. Voir la figure I.13.

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

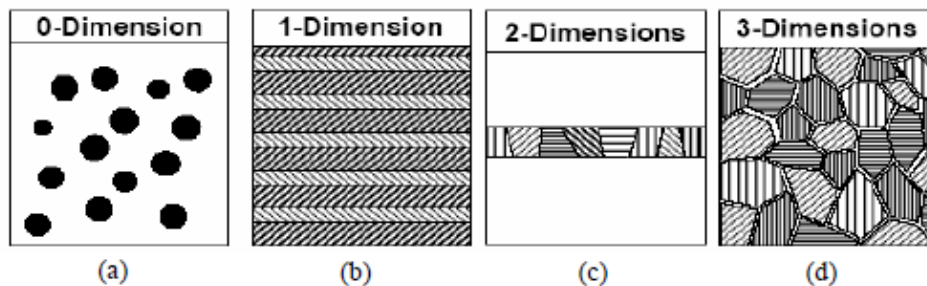


Figure I.13 : Différentes classes de nanomatériaux selon Siegel (1991).

#### a. nanoparticules ou amas d'atomes à 0 dimension

Les amas ou clusters d'atomes sont des petites particules isolées de dimensions inférieure à 100nm, contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). Les clusters d'atomes permettent la réalisation de matériaux selon le concept de (bottom-up).

#### b. multicouches constituées de couches d'épaisseur nanométriques à une dimension

Les matériaux nanocristallins à une dimension sont caractérisés par des empilements de couches nanocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique, tel que les nanofils.

#### c. couches simples nanostructurées à 2 dimensions

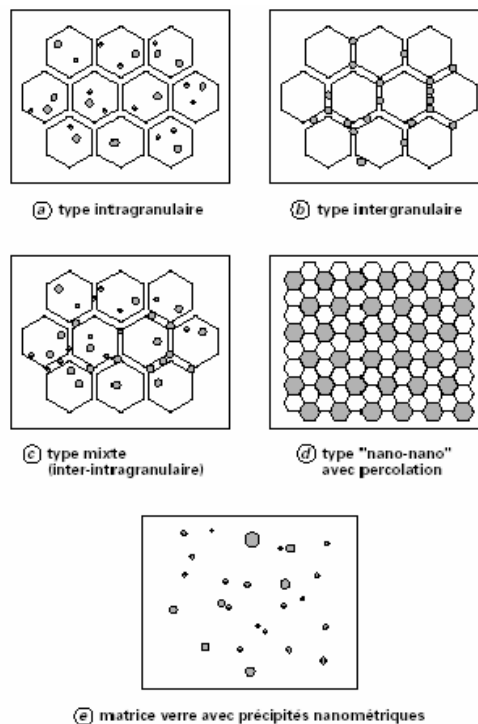
Les matériaux nanocristallins à deux dimensions est constituée de nanocouches polycristallines d'épaisseur nanométrique. Cette catégorie de matériaux présente une grande densité d'interface, pour des grains de diamètre moyen égale 10nm, la densité est de  $10^{25}/m^3$ . [17].

### d. matériaux nanocristallins ou nanostructurés tridimensionnels

Les matériaux nanostructurés à trois dimensions sont composés de grains nano ou polyphasés dont la taille est proche de 50nm ces matériaux sont composés essentiellement de grains, de joints de grains et lignes triples.

Les nanocomposites se répartissent en quatre sous classes selon Niihara (1991). Voir la figure I.14.

La matrice n'est pas généralement à l'échelle nanométrique, elle contient des particules nanométriques à l'intérieur, le composite est de type intragranulaire, mais si elles se situent dans la zone de joints de grains, le composite est de type intergranulaire, et des fois la matrice contient à la fois des particules intra et intergranulaires et le composite est de type nanocomposite mixtes.



**Figure I.14 :** Différentes classes de nanomatériaux selon Niihara.

### b) Classification de Gleiter

Il existe au moins une des dimensions des constituants dont la taille est inférieure à 50nm et environ 50% des atomes sont dans les joints de grains. Voir la figure I.15, qui montre la classification des nanomatériaux selon leur composition chimique et la dimension des cristallites, selon Gleiter (2000). [18].

- ✓ Les plaquettes (ou lamelles) ont une dimension (1D)
- ✓ Les aiguilles ont deux dimensions (2D)
- ✓ Les grains équiaxes ont trois dimensions (3D)

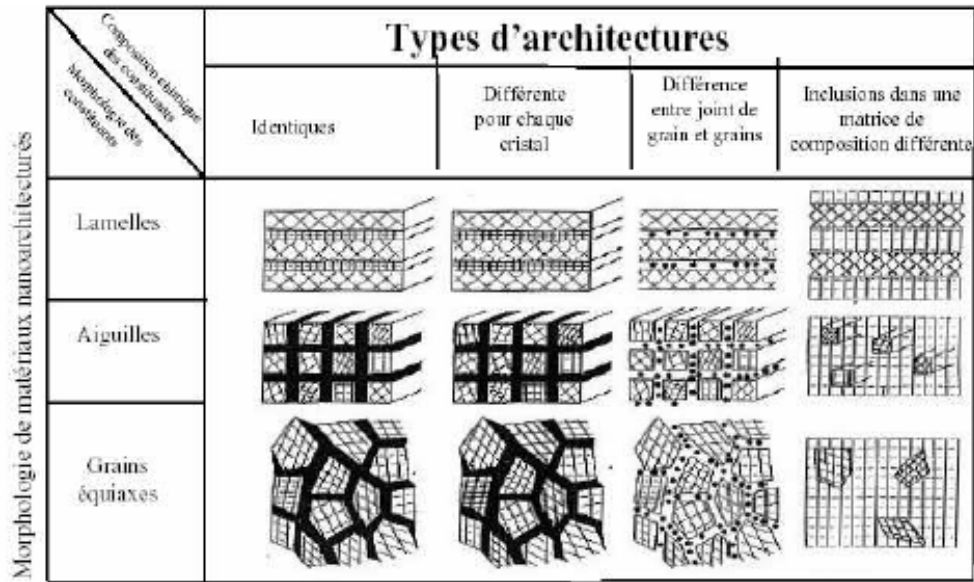


Figure I.15 : Les différentes familles des nanomatériaux selon Gleiter (2000).

**I.7.6. Champs d’applications des nanomatériaux**

Les nanomatériaux possèdent des caractéristiques particulières alors ils ont été explorés par des chercheurs et trouvent des applications dans plusieurs domaines. Voir le tableau I.1. Montre quelques exemples d’applications des nanomatériaux.

Tableau I.1 : Exemple d’applications des nanomatériaux.

Secteur d’activité	Exemples d’applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers, peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d’avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs ; colorants ; anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtement anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des or-

	ganes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrices abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Energie	Cellules plat voltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables, analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés, systèmes de guidage plus précis, textiles légers et qui se reportent d'eux-mêmes

### I.7.7. Propriétés des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs, toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, oxydes, magnétiques, carbones, polymères, etc.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement, ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100nm à 1nm.

#### I.7.7.1. Propriété mécaniques

##### ❖ limite d'élasticité et dureté

La dureté et la limite d'élasticité des nanomatériaux beaucoup plus élevée que celles des matériaux ayant une taille de grains conventionnelle. La dureté et la limite élastique peuvent atteindre des valeurs de 2 à 10 fois plus élevée dans un matériau polycristallin de taille des grains de l'ordre de 10nm, que celles du matériau équivalent mais de taille des grains micrométrique. [19].

La contrainte élastique limite  $\sigma_y$  à la taille des grains d'un matériau microstructuré est décrite par la loi de Hall (1951), Petch (1953)

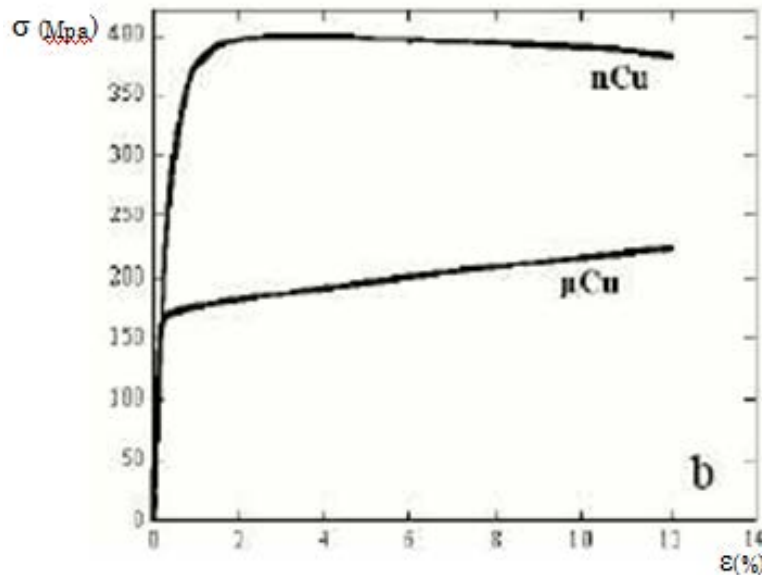
$$\sigma_y = \sigma_0 + k/d^{1/2}$$

Où  $\sigma_y$  est la limite d'élasticité.  $\sigma_0$  est le terme de friction, «d» est la taille de grain et k est la pente de Hall Petch. Cette loi indique que la contrainte pour la déformation augmente lorsque la taille des grains diminue, et donc qu'un matériau polycristallin à grains fins est plus dur qu'un matériau polycristallin à gros grains [20, 21].

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. Ces zones sont infranchissables par les disloca-

tions, 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.

Une expérience à été faite sur deux échantillons de cuivre l'un de taille des grains micrométrique et l'autre nanométrique (noté respectivement  $\mu_{Cu}$  et  $n_{Cu}$ ). L'expérience à été effectuée dans les mêmes conditions, les deux échantillons ont été identiquement soumis à la même charge. Voir la figure I.16.



**Figure I.16:** Courbe contrainte-déformation du ( $\mu_{Cu}$ ) et ( $n_{Cu}$ ).

On ne constate que la contrainte d'écoulement du  $n_{Cu}$  environ égale à 385 Mpa, est très élevé que celle de  $\mu_{Cu}$  environ égale à 165 Mpa, ce qui vérifie la loi de Hall-Petch. [22].

### ❖ Le module d'élasticité

Les transformations élastiques se manifestent au niveau des atomes et dépendent essentiellement de l'énergie de cohésion interatomique. Ces transformations correspondent à des variations des espaces interatomiques et à des mouvements réversibles de dislocations.

Lors d'une transformation élastique, la configuration initiale des atomes est retrouvée après décharge et les modifications géométriques sont réversibles. On compare généralement une transformation élastique aux petites oscillations d'un ressort autour de sa position d'équilibre.

Des études ont été faites et il est apparu que les modules élastiques et de cisaillement des matériaux nanocristallins sont relativement proche que ceux des matériaux classiques pour une taille de grain  $d \geq 10$  nm.

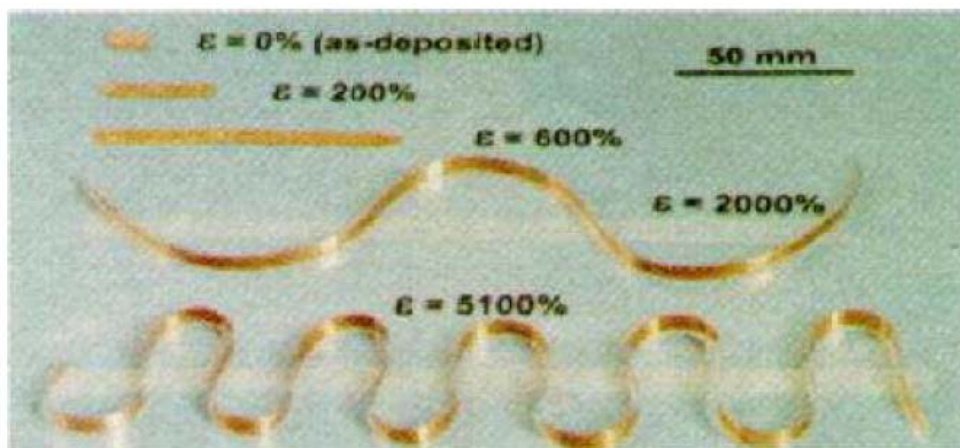
Une étude a été faite sur les matériaux monocristallins, et démontré que le module de Young de ce dernier est très proche de celui d'un matériau conventionnel, le module de Young d'un matériau de taille des grains est voisine de 30 nm est égal à 205 Gpa, et celui du même matériau conventionnel est égal à 207 Gpa, mais elle baisse d'une manière continue jusqu'à 188 Gpa quand la taille moyenne de grains est de grains est de 7 nm et cela veut dire que l'augmentation de la fraction volumique des

lignes triples (ligne de jonction entre 3 grains) compte pour une grande part dans la diminution du module d'Young quand la taille des grains est extrêmement petite, de 3 à 4 nm environs. [23].

### ❖ Super plasticité

L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité, c'est la capacité d'un matériau à subir de larges déformations sans rupture, pour les métaux, céramiques intermétalliques, ces déformations est de l'ordre de 100%, voire de 1000%. Voir la figure I.17 d'un allongement extrêmement important (de plus de 5000%) pour un matériau nanocristallin.

Les matériaux nanocristallins conservent leurs superplasticités à des vitesses de déformations très élevées et à des températures relativement basse, et aussi à de hautes températures. Le nickel polycristallin d'une taille moyenne de grains de 20nm présente un allongement de plus de 200%, le nickel polycristallin à un comportement superplastique. [24].



**Figure I.17** : Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.

#### I.7.7.2. propriétés électriques

Il est montré que l'introduction de nanoparticules ou de nanotubes, modifier la conductivité électrique de matériaux réputé isolants, à titre d'exemple, la conductivité électrique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  atteint 3345 s/m suite à l'ajout de 15% vol. de nanotubes de carbone de type monofeuillet [25].

La résistivité électrique d'un matériau nanocristallin est beaucoup plus élevée que celle mesurée sur des matériaux micrométriques. L'augmentation de la résistivité électrique à été expliqué par la dispersion des électrons aux joints de grains et aux joints triples dans les matériaux nanocristallins (6-25nm) tel que le fer, le cuivre et le plomb etc. [26].

#### I.7.7.3. propriétés magnétiques

L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme à permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variable, non réalisables avec les matériaux classiques. La diminution de la taille de grain a un effet important sur le comportement magnétique des matériaux [27, 28].

## **I.7.8. effets des nanomatériaux sur la santé et l'environnement**

### **1) Effets sur la santé**

Les nanoparticules peuvent être divisées en cinq groupes : les fullerènes, les nanotubes de carbone, nanoparticules inorganiques, les particules organiques et les nanocristaux semi-conducteurs, ils peuvent se présenter sous des formes différentes : sphériques, tubes, fibres, etc.

Les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme par trois voies principales : voie respiratoire (inhalation), à travers la peau, et par ingestion ou injection.

#### **a) Par voie respiratoire**

Le système respiratoire se divise en deux parties : les voies aériennes qui transportent l'air dans les poumons, et les alvéoles, sont des zones d'échanges de gaz.

Les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme humain par voie respiratoire et se déposent au niveau de nasopharynx, et dans la région alvéolaire, elles sont capables de franchir les barrières biologiques pour migrer ensuite vers d'autres organes comme le cœur, le foie, les reins, ..., grâce à leur petite taille nanométrique et leurs formes variées.

Les effets des particules inhalées sur la santé dépendent de leur potentiel de toxicité qui leur est propre et varie en fonction de leur composition chimique, de leur taille, de leur surface, leur forme, leur structure, de leur solubilités et des traitements de surface qu'elles ont éventuellement subi. Le facteur physique le plus important est la taille des particules, car elle détermine le site de dépôt dans les voies respiratoires ainsi que les interactions avec le système biologique, les risques de contamination grandissent au fur et à mesure que la taille des particules est faible [29].

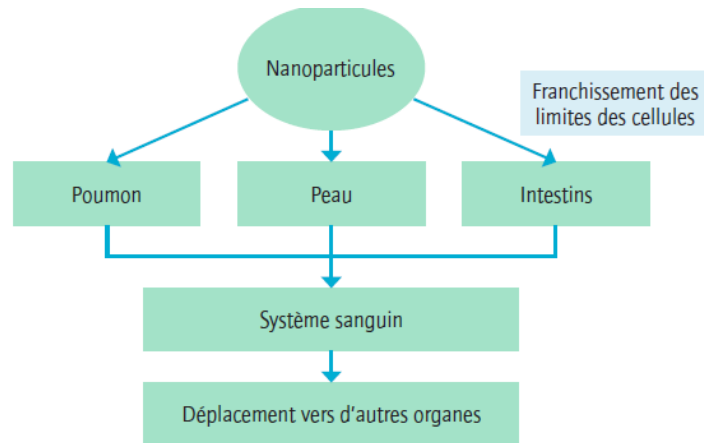
#### **b) Par ingestion**

Il y a de multiples moyens pour une nanoparticule de pénétrer dans notre alimentation, elles sont utilisées dans l'agriculture et aussi de plus en plus présentes dans le secteur alimentaire pour les innombrables propriétés qu'elles font miroiter pour les emballages en particulier. Elles sont directement incorporées dans les aliments via les additifs alimentaires, les nanoparticules de dioxyde de titane (E 171) utilisées comme colorant blanc dans de nombreux dentifrices et aliments, alors les nanoparticules peuvent pénétrer dans le système digestif par la bouche, et avancer jusqu'aux intestins et pénétrer dans le système sanguin et atteindre ainsi toute une série d'autres organes, et même atteindre le système nerveux [29].

#### **c) A travers la peau**

Les nanoparticules peuvent également être absorbées par la peau sur le lieu de travail, ou avec l'application des crèmes écran-solaire et des peintures contiennent des nanoparticules (dioxyde de titane ou dioxyde de zinc) par exemple.

Les nanoparticules de dioxydes de titane, peuvent altérer la barrière hématoencéphalique qui protège le cerveau des éléments toxiques, et leur accumulation dans le cerveau provoque un risque de perturbations cérébrales [30].



**Figure I.18 :** Mouvement des nanoparticules dans l'organisme humain.

## 2) Effets sur l'environnement

Comme toute substance chimique, les nanoparticules introduites dans l'environnement et contaminer des différents milieux : l'air, le sol et les eaux (de surface et souterraines), par divers processus (déposition, volatilisation, etc.), par la suite, s'exposés à des organismes vivants (flore et faune). Ces particules sont très mobiles dans l'environnement et peuvent donc transférées d'un milieu à l'autre grâce à leur taille petite, leur structure cristalline détermine leur réactivité chimique, ces deux paramètres (taille et structure), permet aux nanomatériaux d'être plus réactifs et plus explosifs, et aussi ils évoluent l'impact des nanomatériaux sur l'environnement [31, 32] Thill A.

## Références bibliographiques

- [1] : **J. JERIER**, Modélisation de compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets, université Joseph Fourier, 2009.
- [2] : **R. MEYER**, Généralités sur la métallurgie des poudres. M860, 19.
- [3] : **F. TOUSAINT**. Etude expérimentale et simulation numérique de mise en forme par compression et frittage de poudres. Thèse de doctorat INPG. 2001.
- [4] : **M. EUDIER**, Traité matériaux métalliques M.860, techniques de l'ingénieur 1994.
- [5] : **M. Nechiche**, Compressibilité et frittage du système Fer-Aluminium, université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (2005).
- [6] : **J. BARALIS**, G. MAEDER, Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, normalisation édition Nathan, 2005.
- [7] : **S. GADEANO**, Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre, thèse de doctorat, université paris 7, 2010.
- [8] : **ROBERT. GIRSHIG**, La métallurgie des poudres, édition la «Revue d'optique». 1951.
- [9] : **R. MEYER**, Métallurgie des poudres et produits métalliques frittés. M. 540, techniques de l'ingénieur. 1980.
- [10] : **Q. hien bui**, Polycristaux à grain ultrafins élaborés par métallurgie des poudres : microstructures, propriétés mécaniques et modélisation micrométrique, thèse de doctorat, université paris 13, 2008.
- [11] : **G. CIZEROU**. « Le frittage sous son aspect physico-chimique » paru dans : extrait de l'industrie céramique : 1968-1971-1972-1973.
- [12] : **HOWATCHINOU TOSSOUKPE**. Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2013.
- [13] : **Ohmos. L.** Ohmos, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète- PhD thesis, institut national polytechnique de Grenoble- INPG, 2009. (Cité en page 6, 27 et 29).
- [14]: **Gleiter, H.**, Prog. Master. Sci, 33 pp. 224. (1989).
- [15]: **Niihra, K.**, the certinial memorial Issue 99, p, 974 (1991).
- [16]: **Siegel, R. w.**, Nanostructured materials 3, p. 1 (1993).

- [17]: **S. BENKASSEM**, propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanométrique, l'université Paul Verlaine de Metz juin 2007.
- [18]: **Gleiter, H.**, Nanostructured materials: Basic concepts and microstructured Acta mater, 48 pp: 1-29, (2000).
- [19]: **Kumar, K.S.** swygenohven, H. V., & Suresh, s. (2003) Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, Acta materialia. 51, 5743-5774.
- [20]: **Hall.** Proc. phys. soc. lond., 64 pp 747., (1951).
- [21]: **Petch. J.** Iron stel Inst., 174: pp, 25 (1953).
- [22]: **Champion, Y.**, Langlois, p., Guérine-Mailly, S., Langlois, L., and Hytch, M. J., "Mechanical behaviour of nanocrystalline copper related to grain-boundary structure" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 727 Materials research society (2002).
- [23]: **Zhoo, Y.** Erb, U., Aust, K.T Polunbo, G. the effect of triple junctions and gain bound aryon hardness and young's modulus in nanostructured Ni-P. scripta mater., 48: pp 825-830 (2003).
- [24]: **Mc Fadden, S.** x, Mishra, R.s. Valiev, R.Z .Zhilyaev, A.p & Mukherjee. A.A. (1999). Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys, Nature, 398, 684, 686.
- [25]: **Zhou.Y-M.**, Zhong C-Y, Kennedy I.M. Leppert V.J., Pinkerton. K.E. (2003). Oxidative stress and NFB activation in the lung of rats: a synergistic interaction between soot and iron particules. Toxicol Appl pharmacol 190, 157-169.
- [26]: **N, Boukherroub**, elaboration et etude des proprietés structurales et hyperfines des nanomatériaux Fe100-x Alx, mémoire de magister, université M'hamed Bougara boumerdes, (2010).
- [27] : **Makino. A.**, Suzuki. K., Inoue. A., and Masumoto. T., Mater. Trans, JIM, 1991, 32, 551.
- [28]: **Herzerg (1997)**. In hand book of magnetic materials, ed. Buschow, K.H.J., vol. 10. Chap 3 p415. Elsevier Science. Amsterdam.
- [29]: **Aida Maria.** ponce del Castillo, les nanomatériaux sur le lieu de travail, quels en jeux pour la santé des travailleurs ? European trade union Institute 2013.
- [30] : **G.Obedorster (2005)** et al, principal for characterizing the potential human health effets from exosure to nanomaterials elements of screening strategy, particule and fibre toxicology , 2(8), 1-35.
- [31]: **Thill. A.**, et Spalla O. (2002). Capillary against adhesion force during of particule subsnanolayers on a solid substrate Langmuir 18, 4783-4789.
- [32]: **M. Ricaud, O.** witschger, les nanomatériaux définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention. INRS (2012).

**Chapitre II**  
**Broyage à haute énergie.**

## Chapitre II

# Le broyage à haute énergie

### II.1. broyage à haute énergie

#### II.1.1. Introduction

Les matériaux nanostructurés (nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant en raison des propriétés physico-chimiques particulières que leur confèrent la taille nanométrique des cristallites et l'important volume d'interfaces (jusqu'à 50%), le développement de nouveaux procédés de synthèse des nanomatériaux tel que le broyage à haute énergie (mécanosynthèse), à connu un véritable essor. En effet sous l'action des chocs violents répétés sur les particules des poudres qui permet l'obtention des particules fines avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques particulières et ouvrent des champs d'applications nouvelles.

Il existe deux types de processus de broyage :

➤ Le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à réduire la taille des particules des poudres métalliques ou alliages métalliques ou céramiques et obtenir des poudres nanostructurées, suite à des déformations et fragmentations des particules au bout d'une courte durée de broyage.

➤ La mécanosynthèse (mechanical alloying) proprement dit est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires, ce procédé consiste à broyer avec suffisamment de temps et d'énergie, les deux poudres de natures chimiques différentes. Les particules de poudres sont ainsi piégées entre billes et entre billes et parois, et soumis à des déformations plastiques accompagnées de phénomène de durcissement et une élévation de la température ce qui favorise l'interdiffusion des éléments chimiques et parfois même il permet la synthèse d'une nouvelle phase. Cette méthode de synthèse a été développée par Benjamin et al. dans les années 60 à fin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S Oxyde Dispersion Strengthening), dans une matrice métallique pour l'industrie aérospace, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques. [1]. A partir des années 80, suite aux travaux de Yermakov et al. [2], et de C.C. Koch et al. [3, 4], qui ont montré les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine l'amorphisation à l'état solide, cette technique a connu un véritable essor, elle permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées, des composés quasi cristallins.

## II.1.2. processus de broyage à haute énergie

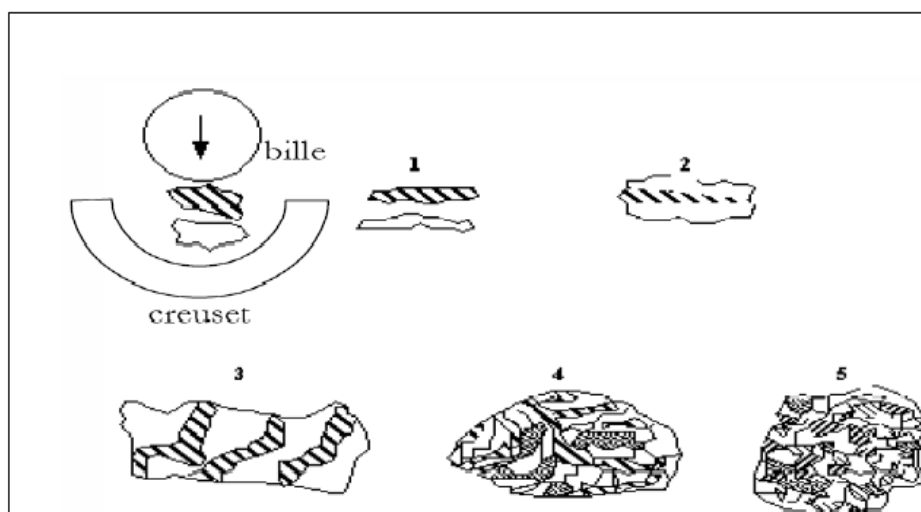
La mécanosynthèse est défini comme un procédé de synthèse des alliages difficiles à synthétiser, mélanger des composés immiscibles pour créer des alliages amorphes et aussi produire des nanomatériaux.

Pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse on utilise quatre éléments nécessaires [5].

- ❖ des poudres élémentaires constituant le produit à élaborer.
- ❖ Un container dans le quel se fait la mécanosynthèse (jarres dans le cas de broyeur planétaire).
- ❖ Un moyen de choc : provoqué par des billes dans les jarres.
- ❖ Un mouvement permet des chocs successifs : mouvement aléatoire des billes et mouvement de collage et décollage dans les jarres.

Dans le processus de broyage à haute énergie, les particules de mélange sont emprisonnées entre les billes et entre les billes et la paroi de la jarre, et suite au mouvement des billes dans la jarre, celle-ci s'entrechoquent et percutent violemment la paroi de la jarre, et les particules de poudres sont semis aux différentes déformations plastiques qui font augmenter leur force mécanique accompagnées par une élévation de la température.

Les particules sont aplaties, fracturées puis souder, voir la figure II.1 [6], qui montre le principe de la mécanosynthèse, cette succession d'événements déformations plastiques, fracturation, soudage, après une certaine durée ils permettent la formation d'une structure lamellaire de plus en plus fine, et mènent à un alliage nanostructuré homogène. Durant la collision, les particules sont semis à des contraintes très élevées (200Mpa) pour le broyeur vibratoire (spex) pour une période de l'ordre de microseconde ; la période entre deux emprisonnements des particules est de l'ordre de 10 à 100 secondes [1].



**Figure. II.1** : Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et collage [4].

### II.1.3. les différents mélanges de poudre

#### 1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles

Un matériau ductile lors du broyage se déforme d'une façon plastique, au cours du broyage les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires suivi d'un phénomène de soudage à froid, aléatoire entre lamelles, qui est une caractérisation des matériaux ductiles, il est nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant ductile, pour réaliser un alliage par mécanosynthèse, d'après Benjamin (1976), de plus en plus le temps de broyage augmente, l'épaisseur des lamelles diminue et le phénomène de soudure devient compliqué, à 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 interlamellaires [7].

#### 2. Mélange de poudres ductiles-fragiles

Dans ce cas le broyage concerne une phase métallique ductile, et une phase oxyde fragile. Dans une première étape de broyage, les particules ductiles s'aplatissent alors que simultanément les composés fragiles qui se fracturent voient leur taille s'affiner, intègrent petit à petit les lamelles ductiles. Au bout de longues durées de broyage, les particules d'oxyde fragiles se disparaissent dans la matrice ductile si elles sont insolubles dans celle-ci [8, 9]. Dans le cas où la phase fragile est soluble dans la phase ductile, l'alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles et il y a une possibilité d'obtenir une homogénéité chimique ; ce qui est le cas du mélange de zirconium pur (ductile) avec des particules intermétalliques  $NiZr_2$  [10].

#### 3. Mélange de poudres fragiles-fragiles

Un composé qui possède des liaisons chimiques (covalentes) fortes aura plutôt tendance à se fracturer lors du broyage, et l'absence d'un constituant ductile peu empêché la production d'un alliage en partant d'un mélange de poudres fragiles-fragiles, ceci à cause de l'absence du phénomène de soudure à froid. Dans des systèmes fragiles-fragiles, des alliages peuvent se former grâce à un rapport énergétique par activation thermique comme dans le cas des systèmes Si-Ge et Mn-Bi. [11, 12], grâce à un phénomène nommé « limite de fragmentation » après une durée de broyage de broyage les particules fragiles se fracture et leur taille diminue ce qui permet aux particules moins dures de se comporter comme des particules ductiles et le composant le plus dur s'incruste dans le composé le moins dur. Le broyage du mélange intermétallique fragile permis de synthétiser des phases amorphes [13].

### II.1.4. Les paramètres du broyage

Les poudres de départ et celles obtenues après broyage dépend de nombreux paramètres, [5]. Ces derniers on peut les déviser en deux types :

- **Paramètres contrôlables :**

- 1) **Type de broyeur :** l'utilisation des différents broyeurs peut être conduire à différents mécanismes et cinétiques de formation pour le même mélange. De plus, l'énergie de

broyage qui varie selon la vitesse de rotation des jarres, joue un rôle important dans la formation des alliages et la nature des poudres finales.

- 2) **Le rapport masse billes/ masse poudre** : le rapport masse des billes sur celle de poudre, est un paramètre important en mécanosynthèse. En effet plus le rapport est grand, plus il s'avère néfaste pour le processus de broyage. le rapport le plus utilisé est compris entre 10/1 et 20/1, le rapport massique est plus élevé, il varie de 50/1 et 100/1 pour les broyeurs à grandes capacités tel que l'attriteur. Plus le rapport masse bille/masse poudre est élevé, plus le temps nécessaire pour obtenir le produit finale est moindre. [14].
- 3) **L'intensité de broyage** : c'est un paramètre critique en mécanosynthèse, car elle mesure l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée durant le processus de broyage.

- **Les paramètres incontrôlables :**

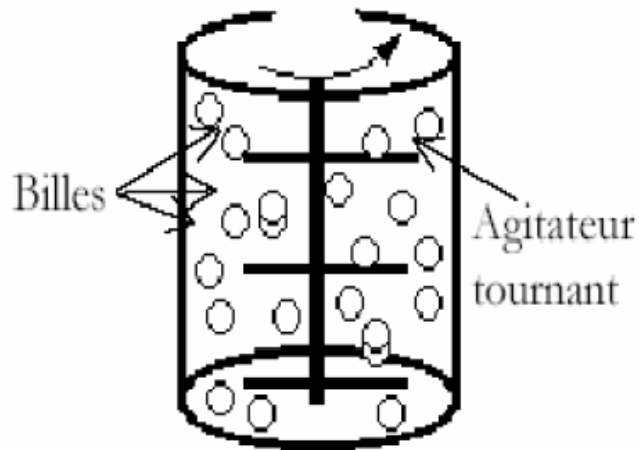
- 1) **La contamination** : l'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse est la contamination. Cette dernière peut être liée aux outils de broyage (nature des billes et de jarres), à l'atmosphère dans laquelle se fait le broyage (l'argon ou l'azote). Pour cela la préparation des jarres se fait dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.
- 2) **La température de broyage** : Lors de broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. La température local reste inférieure à la température de fusion il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, cependant on peut l'estimer en utilisant des modèles approprier. Dans le processus de broyage le phénomène de la diffusion est impliqué dans la formation des phases, la température est un paramètre important dans l'évolution du processus de broyage.

### **II.1.5. Les différents types de broyeurs :**

Dans l'industrie des différents types de broyeurs à haute énergie sont utilisés, ils diffèrent par leurs efficacité de broyage, leurs vitesse de broyage, l'efficacité du système de refroidissement et de contrôle de l'atmosphère...

#### **a) Broyeur de type attriteur :**

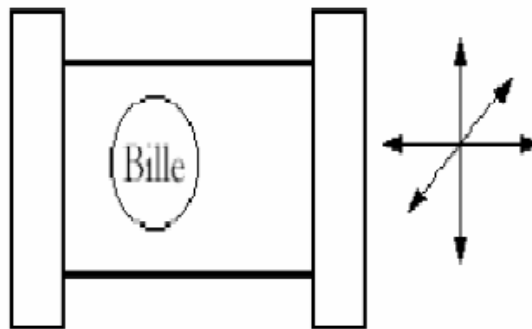
Dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne, voire la figure II.2 [15]. Le broyage agit uniquement par frottement des billes sur la poudre, la température moyenne du creuset peut atteindre 150°C, la durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures, ce type de broyeurs est utilisé pour le broyage de faible quantité de poudre.



**Figure. II.2 :** Schéma d'un broyeur de type attriteur [15].

### b) Broyeur vibratoires :

Dans ce type de broyeur le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre. L'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes aux autres, voir la figure II.3. (a, b) [15]. hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre 60°C. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24h.



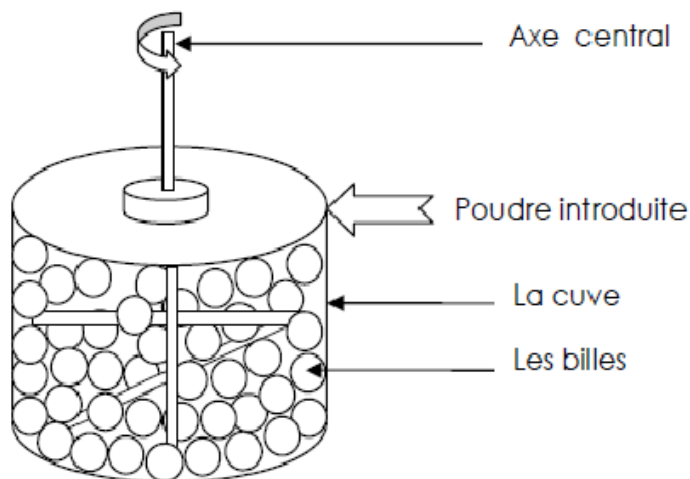
**Figure. II.3 :** (a) Schéma d'un agitateur SPEX [15].



**Figure. II.3 :** (b) Broyeur vibratoire type SPEX 8000 [16].

### c) Broyeur horizontal :

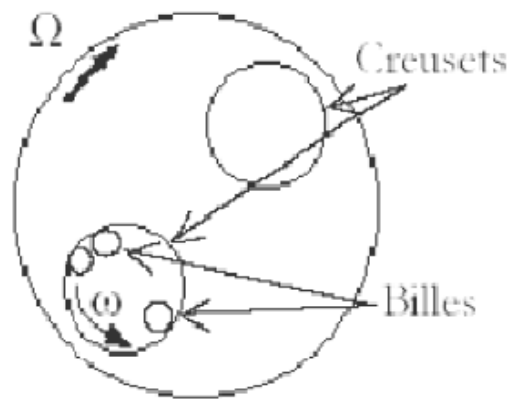
Dans tel type de broyeur les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux à la place des billes), sont mise dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inferieur à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Voir la figure II.4. [15]. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne avec un ajout de  $10^6$  billes (avec une masse de 10 tonnes). Cependant, ce broyeur est aussi bien adapté à la production industrielle que pour la recherche et développement.



**Figure. II.4 :** Schéma d'un broyeur horizontal [15].

**d) Broyeur planétaire :**

Dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte (jarre) qui tourne avec vitesse angulaire  $\omega$ , solidaire d'un disque tourne en sens opposé à elle avec une vitesse angulaire  $\Omega$ , voir la figure II.5. [15]. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieure, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60°C et 300°C. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en générale réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24h à 100h de broyage, suivant les matériaux broyés. Les broyeurs planétaires plus utilisés dans les laboratoires sont de type Frisch pulverisette P5 et P7, voir la figure II.5. (a, b). Les deux broyeurs fonctionnent selon le même principe, la seule différence entre eux réside dans leurs capacités et leur vitesse de rotation.



**Figure. II.5. (a) :** Schéma d'un broyeur planétaire (vue de dessus) [15].



**P-5**



**P-7**

**Figure. II.5. (b) :** broyeur planétaire (P5 et P7).

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

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer qui contiennent communément de moins de 30% de Cr et plus de 50% de Fe. Ils possèdent la propriété de matériaux métalliques inoxydables en raison de la formation d'un film mince riche en oxyde de chrome, invisible et adhérent. Cet oxyde est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion (couche passivante).

Les alliages Fe-Cr présentent d'intéressantes combinaisons de caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques. D'autres éléments d'alliages peuvent être ajoutés pour conférer à l'alliage des caractéristiques spécifiques, dont parmi eux, le nickel, le molybdène, le cuivre, le titane, l'aluminium, le silicium, le niobium et l'azote. Le carbone est habituellement présent en quantités de moins de 0.03% à plus de 1.0% dans certains types d'acier martensitiques [17].

Ces alliages ont tendance à présenter des phases fragilisantes aux basses températures, plusieurs recherches ont été faites dans le but de comprendre ce phénomène [18].

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  $Fe_3Cr$  [19, 20].

La résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques sont généralement les principaux facteurs requis et sont obtenus en choisissant une catégorie d'acier inoxydable pour une application donnée.

Les aciers inoxydables ferritiques sont des alliages binaires (fer/chrome) ou ternaires (fer/chrome/molybdène) avec une structure de type cubique centré (C.C). Leur teneur en chrome varie de 10.5% à 28%, et une teneur en carbone qui n'excède pas 0.08%. Ces aciers présentent une teneur en nickel très faible (en générale <1%). Ils sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  [17].

L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans l'industrie en «génie biomédical». En effet, il est facile à nettoyer, à désinfecter et à stériliser, aussi ils sont utilisés dans des applications industrielles. Dans le cas des aciers ferritiques on peut citer l'acier AISI42053 qui contient 12% à 13.5% en Cr et qui est utilisé pour la fabrication des lames chirurgicales, seringues jetables, et aussi utilisé pour la fabrication des outils de cuisine.

### Propriétés physico-chimiques du fer et du chrome

L'acier inoxydable étudié dans notre cas est un alliage fer-chrome ayant une concentration massique de chrome de 20% (Fe-20%Cr), les principales propriétés physiques et chimiques du fer et du chrome sont représentés dans le tableau II.1.

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

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

### Le chrome:

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés (10 millions de tonnes/an) dans le monde industrie chimique, métallurgie des réfractaires). Il est utilisé 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, son utilisation la plus importante rentre dans les aciers inoxydables et les produits réfractaires résistant à hautes températures.

La majeure partie du chrome parvenant à la mer depuis le continent provient des fleurs, l'atmosphère constituant une source beaucoup moins importante. Sa forme réduite (Cr III) fait partie des éléments essentiels dans la vie animale, la forme oxydée (Cr VI) est par contre extrêmement toxique, cancérigène à forte dose pour l'homme. De nombreux pays ont procédé à l'élaboration de réglementation très stricte quant à son utilisation, et même par fois l'interdiction d'utilisation de ces composés.

### Le fer :

La majeure partie du fer dans la croûte est combinée avec l'oxygène, formant des minerais d'oxyde de fer, tels que l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). L'oxyde magnétique ou magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est connu de puis l'antiquité grecque, il tire son nom de mot « Magnétos » (le grand mont), une montagne grecque particulièrement riche en ce minéral.

C'est un matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques, le fer existe sous deux formes cristallines :

✚ Dans les conditions normales de températures et de pression «à basse températures», un solide cristallin de structure cubique centré (Fer  $\alpha$ , structure appelée ferrite dans l'acier)

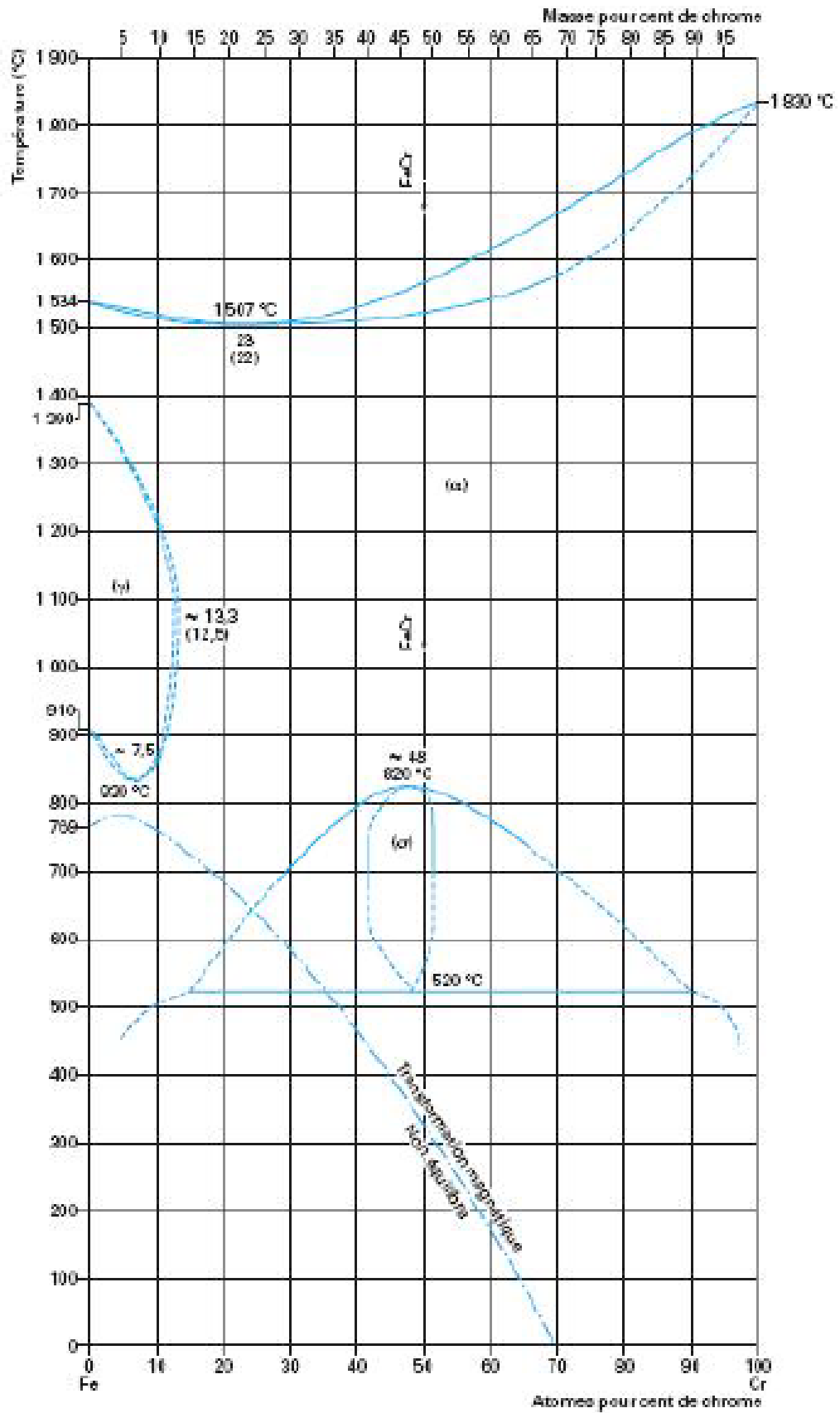
✚ Dès les hautes températures à pression ambiante, à partir de 912°C, le fer  $\alpha$  devient un fer cubique à face centrées (C.F.C) (Fer  $\gamma$ , structure appelée austénite dans l'acier).

✚ Au-delà de 1394°C, il redevient un minéral, de maille cubique centré (C.C) (Fer  $\delta$ ).

### II.3. Diagramme d'équilibre Fe-Cr

De nombreux diagrammes de phases ont été proposés pour le système binaire fer-chrome.

La figure II.6 représente le diagramme de phase proposé par Andersson et Sundman en 1987, pour le système binaire fer-chrome.



**Figure. II.6 :** Diagramme de phase de système binaire Fe-Cr présenté par Andersson et Sundman en 1987 [21].

Le diagramme de phase du système binaire fer-chrome comporte cinq phases. La phase  $\alpha$  c'est la solution solide riche en fer. La phase  $\alpha'$  c'est la solution solide riche en chrome. Ces deux solutions solides ont un réseau cubique centré. La phase  $\gamma$  est allotrope de la phase  $\alpha$ , c'est la solution solide de chrome dans le fer, mais de réseau cubique à face centré. La phase  $\delta$  c'est une phase fragilisante, de structure tétragonale [22].

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

De nombreuses études ont été faites sur l'élaboration de matériaux Fe-Cr par mécanosynthèse et aussi par le broyage à haute énergie. Du fait que leur structure nanométrique présente souvent des propriétés mécanique très importantes. Ces propriétés dépendent des paramètres tels que les conditions de broyage et les propriétés intrinsèques chimiques et thermodynamiques des constituants [23].

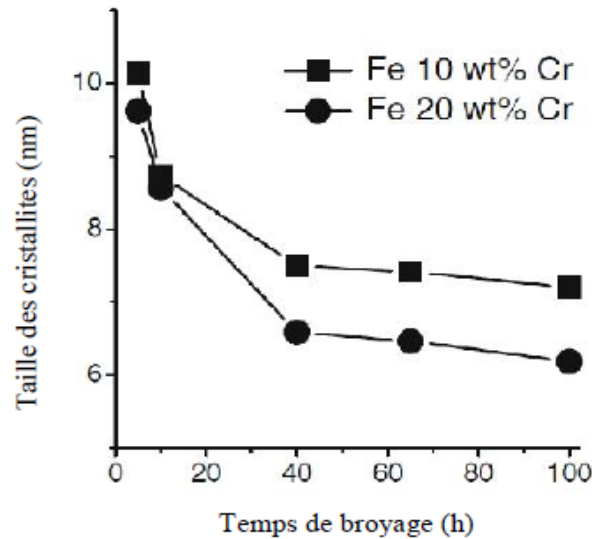
#### **II.5. Influence de la durée de broyage sur la structure de matériaux Fe-Cr**

B. Pandey et al. se sont intéressés aux mélanges Fe-20%Cr et Fe-10%Cr pour étudier l'influence de durée de broyage sur l'évolution de la taille des grains des deux derniers au cours de broyage. Ces mélanges ont été élaborés par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire à billes de type Retsh. Les paramètres de broyage utilisés sont [24] :

- Un rapport massique poudre/billes de 1/8 ; diamètre de billes est de 1mm.
- Une vitesse de rotation du plateau de 250tr/min.
- Durée de broyage 5, 10, 20, 40, 65, 100 heures.

Après chaque durée de broyage, les mélanges de poudres obtenus sont analysés par diffraction des rayons X (DRX) et des mesures de tailles des cristallites ont été effectuées.

Les résultats sont représentés sur la figure II.7, qui met en évidence l'évolution de la taille des cristallites pour ces deux mélanges en fonction de la durée de broyage.



**Figure II.7 :** Influence du temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites dans les mélanges Fe-10%Cr et Fe-20%Cr [24].

Pandey et al. ont constaté, durant les 10 premières heures de broyage, les cristallites des deux mélanges présentent des tailles de l'ordre de 10nm et diminuent avec la durée de broyage. Au-delà de 40heures de broyage, ils ont remarqué que la taille des cristallites continue à diminuer mais d'une manière moins prononcée et à tendance à se stabiliser autour de 6,3nm et 7,3nm après 100 heures de broyage pour Fe-10%Cr et Fe-20%Cr respectivement.

## II.6. L'influence de la température de recuit et du temps du maintien sur la nanostructure Fe-Cr

R. Gupta et al. ont étudiés l'influence de la température de recuit et du temps de maintien sur l'évolution de la nanostructure de mélange Fe-10%Cr et ils ont procédé à une modélisation de la croissance des cristallites. [25].

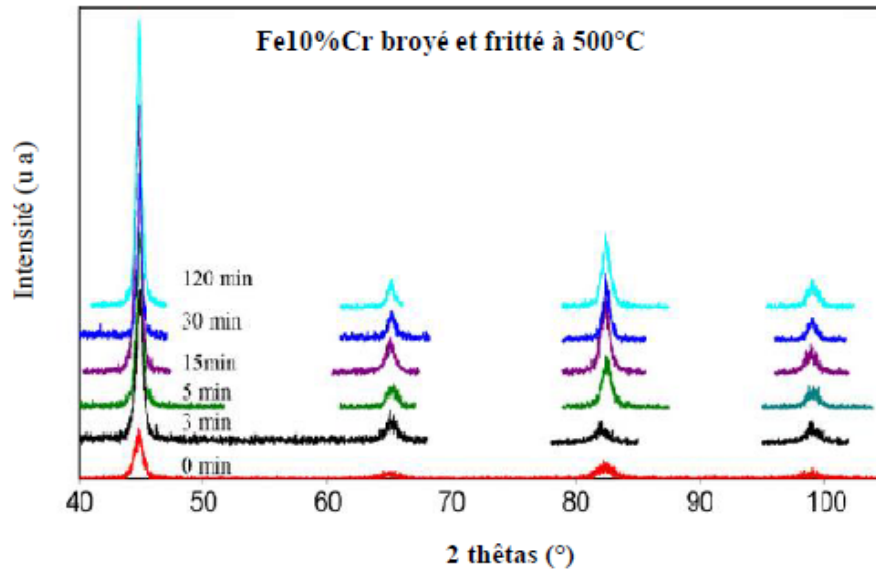
Ce mélange Fe-10%Cr a été élaboré par broyage à haute énergie en utilisant un vibro broyeur de type SPEX 8000, les paramètres de broyage utilisés sont :

- Le rapport massique poudre/billes de 1/10.
- Des billes en acier inoxydable de diamètre 6.4mm et 7.9mm.
- Le broyage s'est déroulé dans une atmosphère d'argon avec 2% d'hydrogène.
- Durée de broyage 20heures.

Les mélanges ainsi élaborés ont été frittés à des températures de 500°C, 600°C et 700°C, pendant des durées allant de 3 à 120min.

Les produits obtenus après frittage sont analysés par diffraction des rayons X (DRX) et les résultats des analyses ont permis de suivre l'évolution de la taille des cristallites avec la durée de maintien à chaque température de frittage.

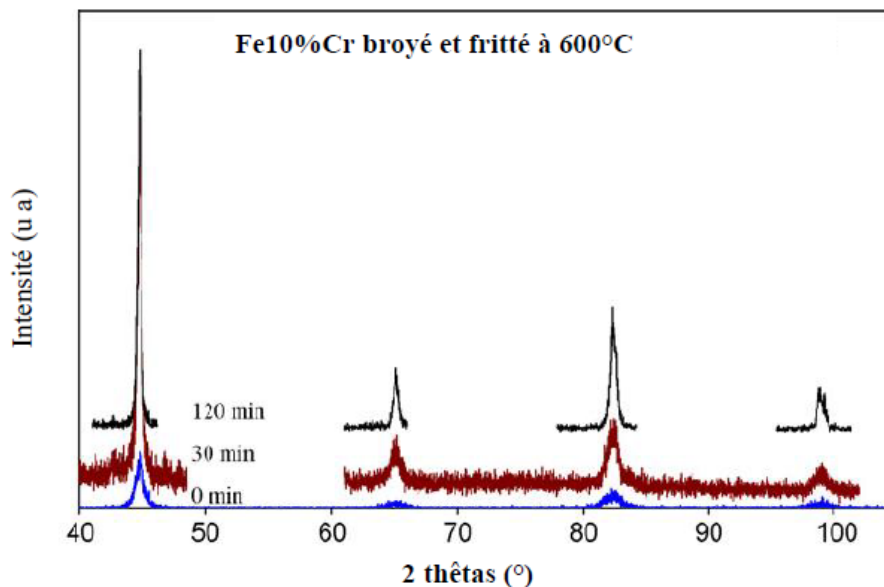
La figure II.8 montre les différents diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et non fritté et fritté à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min



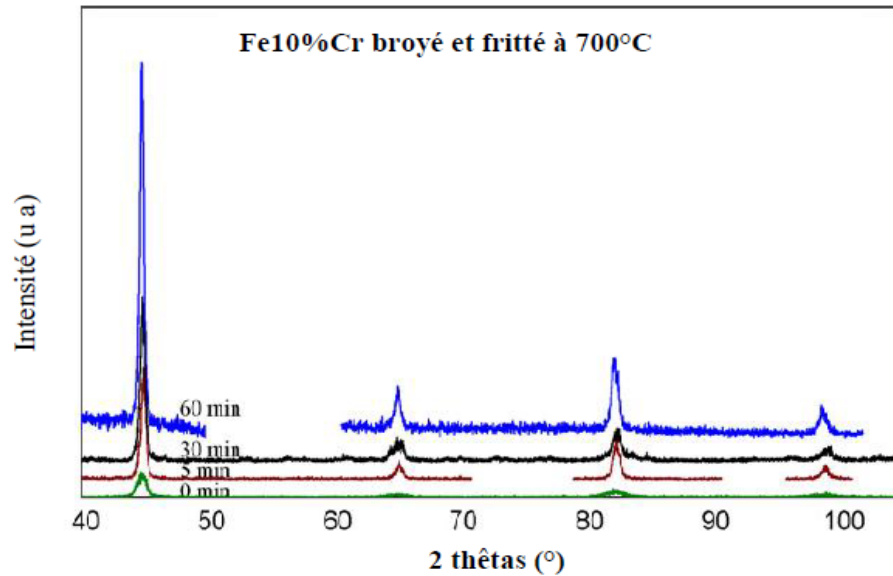
**Figure. II.8 :** Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 500°C pendant 3, 5, 15, 30 et 120min [25].

R. Gupta et al. Ont constatés que la taille des cristallites augmente avec la durée de frittage et passe de 13 à près de 33nm au bout de 120min de maintien à 500°C. A cette température la courbe, taille se cristallites en fonction de la durée de frittage, présente une allure logarithmique.

Les figures II.9, II.10 montres les diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et non fritté et fritté à 600°C pendant 30 et 120min, et à 700°C pendant 5, 30 et 60min respectivement .

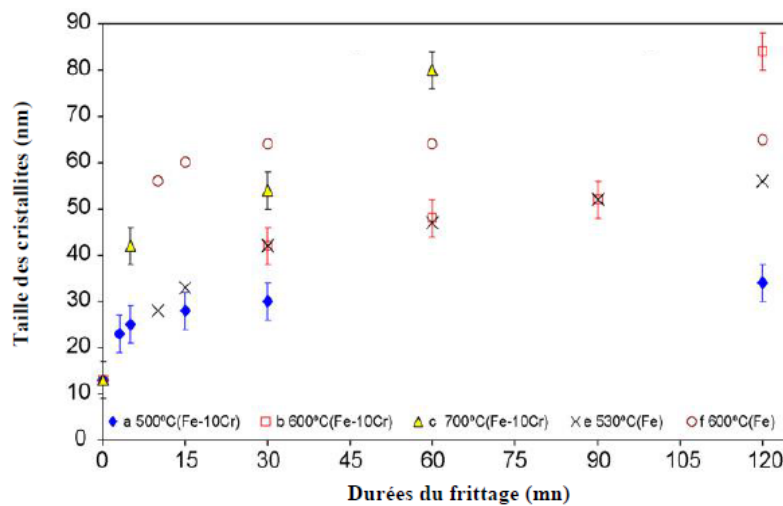


**Figure. II.9 :** Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et fritté à 600°C pendant 30 et 120min [25].



**Figure. II.10 :** Diffractogrammes superposés du mélange Fe-10%Cr broyé et frittés à 700°C pendant 5, 30 et 60min. [25]

A des températures de frittage plus élevées (600°C, 700°C), l'augmentation de la taille des cristallites est beaucoup plus prononcée puisqu'elle atteint près de 80nm au bout de 60min de maintien à 700°C pour le mélange Fe-10%Cr broyé.



**Figure. II.11 :** Evolution de la taille des cristallites des échantillons frittés à différentes températures pendant des durées allant de 5 à 120 min. [25]

La figure II.11 montre l'augmentation de la taille des cristallites des échantillons frittés à des différentes températures, pendant des durées de maintien allant de 5 à 120min. [25]

Si on veut conserver la nanostructure obtenue après broyage, on fait l'opération de frittage dans des durées les plus courtes possibles.

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

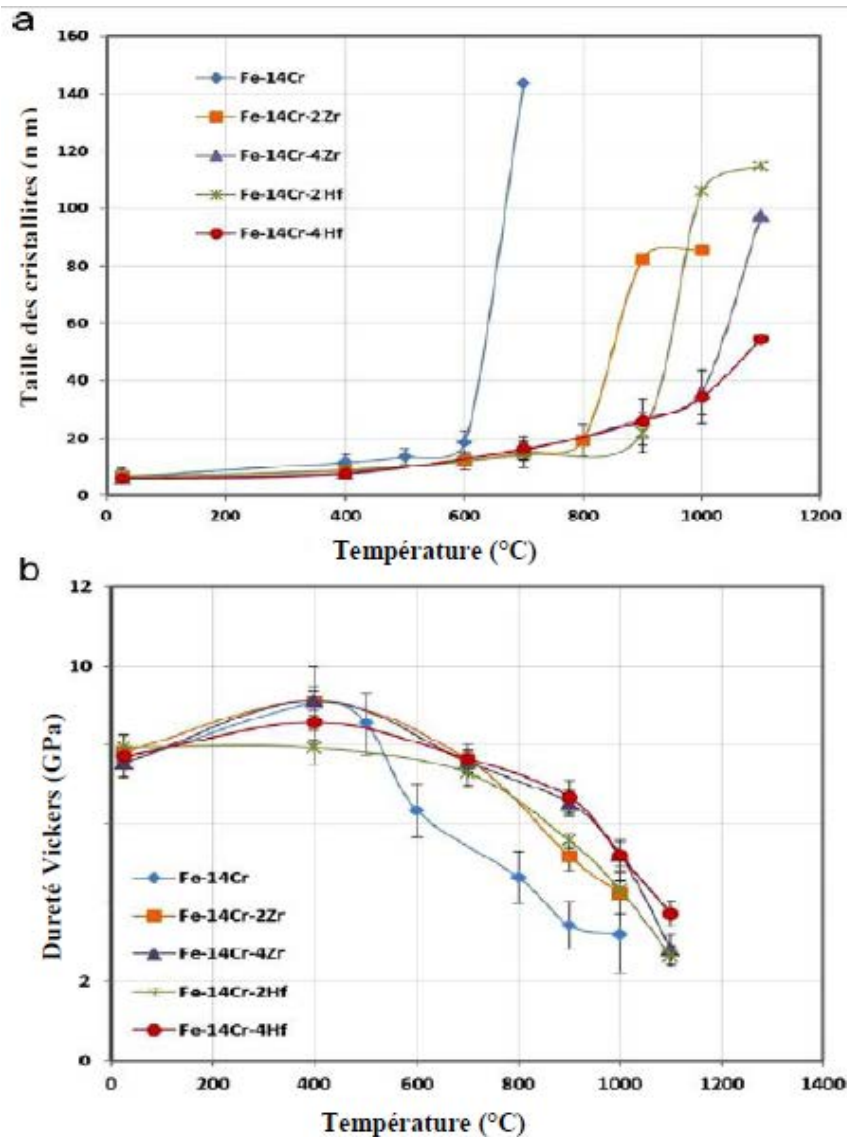
De nombreuses études ont été faites pour maintenir la nanostructure obtenue après broyage. On peut citer le procédé de frittage flash combiné à un système de compression uniaxiale de l'échantillon utilisé par Paris et al. Pour élaborer des matériaux nanostructurés Fe-Al.

L'application de la pression et la rapidité des phénomènes mise en jeu grâce au fort courant électrique appliqué (100-1000A) ne laisse pas le temps aux processus diffusionnels de se dérouler, ce qui permet de conserver la nanostructure du matériau après frittage [26].

Lulu Li et al. ont étudié l'influence de l'ajout de hafnium(Hf) et zirconium(Zr) sur la stabilisation de structure nanométrique de mélange Fe-14%Cr. Ces auteurs ont élaboré, le mélange Fe-14%Cr sans ajout et avec l'ajout de 2% et 4% de hafnium(Hf) et zirconium(Zr), par broyage à haute énergie en utilisant un vibro broyeur SPEX 8000M, les paramètres de broyage utilisés sont : [27]

- Un rapport de masse poudre/billes de 1/10.
- Le broyage s'est déroulé sous une atmosphère d'argon.
- Durée de broyage 20heures.

Les mélanges obtenus ont été frittés pendant 1heure sous atmosphère d'argon avec 2%d'hydrogène à des températures allant de 400°C jusqu'à 1100°C. La figure II.12 montre l'évolution de la taille des cristallites et la dureté Vickers en fonction de températures de recuit et la nature de l'ajout (Zr/Hf).



**Figure II.12.** (a). Evolution de la taille des cristallites. (b). Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la température de recuit pour les différentes compositions du mélange.

Lulu Li et al. ont constaté sur la figure II.12.a qu'après 1 heure de frittage aux températures inférieures à 600°C, la structure nanométrique des cristallites est quasiment conservée.

La taille des cristallites du mélange Fe-14%Cr après broyage pendant 20 heures, est inférieure à 10 nm, passe à 145 nm après frittage à 700°C. Cette augmentation dans la taille des cristallites de 14 fois plus, est réduite de près de la moitié après l'ajout de 2% de Zr. Mais le volume des cristallites n'augmente qu'au près de 2 fois après frittage à 1000°C, avec l'ajout de 4% de Hf ou Zr.

Toutefois, la dureté diminue progressivement avec l'ajout de Hf ou Zr, par rapport à l'alliage sans ajout, même si aucune autre phase n'est détectée après frittage dans cette gamme de température.

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 nanocristallites. La résistance à la pénétration peut 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.

Les deux figures II.13 et II.14 montre les diagrammes d'équilibres des alliages Fe-Zr et Fe-Hf respectivement.

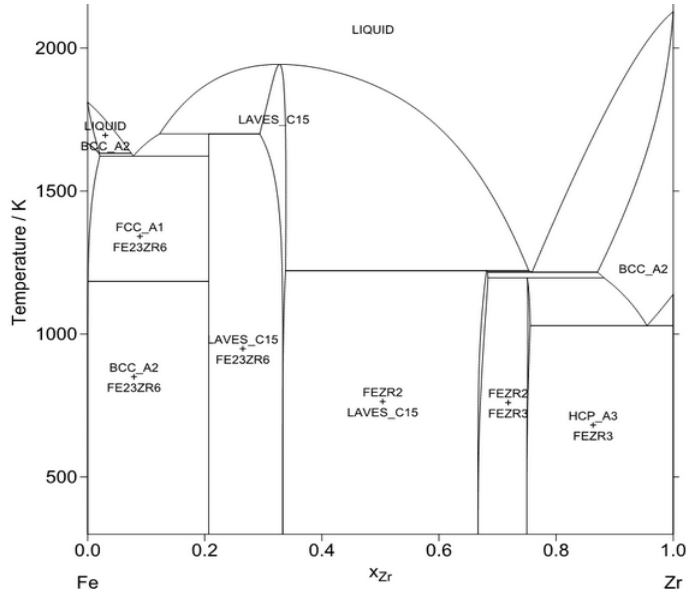


Figure II.13 : Diagramme d'équilibre Fe-Zr

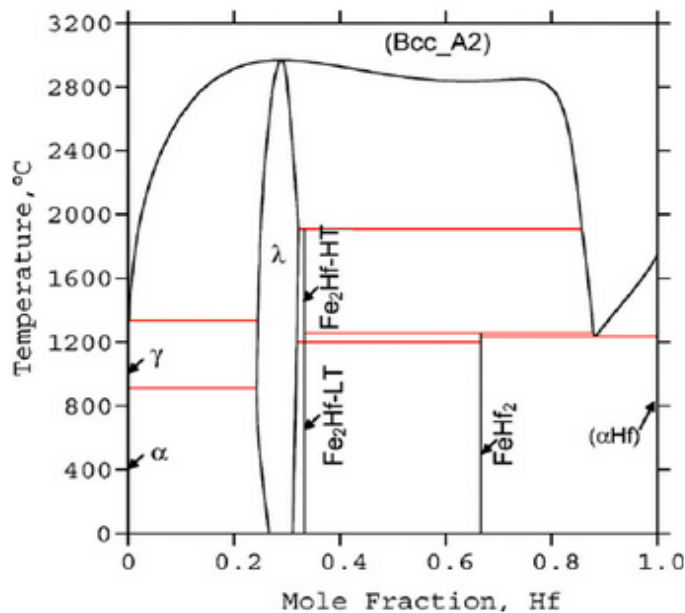


Figure II.14 : Diagramme d'équilibre Fe-Hf.

**Références bibliographie :**

- [1] : **akkouche kamel**, Etude des propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules Fe<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub> élaborées par mécanosynthèse, université M'hamed Bougara- Boumerdes 2010.
- [2] : **A.Eyermakov**. E.E.Yurchikov, V.A.Brinov, phys. metal. 52. 50 (1981).
- [3]: **C.C.Koch**, Mechanical Milling and Alloying in Materials Science and Technology, ed RWCahn, PH oasen, EJ Kramer, P 193 (1991).
- [4]: **N.T.Rochman**, kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura and T. Nishida, J. mater proc. Tech 89-90 367-372(1999).
- [5]: **W. Laslouni**, these de magister, USTHB. Alger, (2006).
- [6]: **Lafebvra**, B. Devindre, T. Hoc «Modélisation multiechelle du comportement mécanique des matériaux à grain ultrafins», laboratoire d'Etude des Microstructure, UMR104, CNRS-ONERA France.
- [7]: **C. Suryanarayana**, Mechanical alloying and milling, prog. In Mat. Sci. 46 (2001), 1-184.
- [8]: **Benjamin JS**. Metal Powder Rep 1990; 45:122.
- [9]: **Gilman PS**, Benjamin JS. Annu Rev Mater Sci 1983; 13:279.
- [10]: **Lee PY**, Koch CC. J Mater Sci 1988; 23:2837.
- [11]: **Davis RM**, Koch CC. Scripta Metall 1987; 21:305.
- [12]: **Davis RM**, McDermott B, Koch CC. Metall Trans 1988; A19:2867.
- [13]: **Lee PY**, Koch CC. Appl Phys Lett 1987; 50:1578.
- [14]: **Suryanarayan.C**, Chen GH, Froes FH. Scripta Metall Mater 1992; 26:1727.
- [15]: **Galdeano**, thèse doctorat- paris7, (2001).
- [16]: **C. Suryanarayana**, progress in Materials Science, 46 (2001) 1.
- [17]: **L. Lartundo-Rojas**, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [18]: **John F. Radavich**, Effet of Alpha chromium on long time Behavior of alloy 718, Materials Department –Purdue university West Lafayette, IN 47907.
- [19]: **J.J Heger**, the formation of sigma phase in 17 percent chromium steel, In American Society for testing Materials Special Techniques publication, volume 110, Atlantic City, 1950, ASTM.

- [20]: **H. Masumoto**, H. Saito, and M. Sugihara, on the anomaly of the specific heat at high temperatures in phase alloys of iron and chromium. Science reports of the Research Institutes, Tohoku University, and Ser. A, physics, chemistry and metallurgy, 5:209, 1953.
- [21]: **J. Andersson and B. Sundman**, “thermodynamic properties of the Cr-Fe system”, calphad, vol.11, no. 1, app. 83-92, 1987.
- [22]: **J. M. Joubert**, crystal chemistry and calphad modeling of the  $\delta$  phase. Progress in Materials science, 53(3): 528-583, 2008.
- [23]: **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.
- [24]: **P. Brajeh**, M. Ananda Rao, H.C. Verma- Mossbauer spectra-pic studies of Fe-20%Cr ball milled alloy. Hyper fine intrect. 169:1259-1266, 2006.
- [25]: **Rajeev Gupta**, R.k. Snigh Raman, Carl C. Koch, Grain growth behavior and consolidation of ball- milled nanocrystalline Fe-10%Cr alloy. Materials Science and Engineering A 494(2008) 253-256.
- [26]: **Sebastien Paris**, Frédéric Bernard, Eric Gaffet. Elaboration d’un matériau nanostructure FeAl par le procédé MAFAPAS, conference matériaux (2002).
- [27] : **Lulu Li**, MostafaSaber, WeizongXu, YuntianZhu, Carl C. Koch, Ronald O. Scattergood, High temperature grain size stabilization of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Hf additions, Materials Science & Engineering A613 (2014) 289-295.

**Partie II**  
**Etude expérimentale.**

## **Chapitre III**

# **Matières premières et procédures expérimentales.**

# Chapitre III

## Matières premières et procédures expérimentales

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les conditions d'élaboration des composés nanostructurés à étudier ainsi que le principe des différentes méthodes d'analyse à savoir, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X (DRX).

### III.2. Matières premières

Nous avons utilisé deux poudres métalliques pour synthétiser un matériau nanostructuré par broyage à haute énergie.

Les deux poudres utilisées sont le fer et le chrome dont les données relatives (puretés, compositions et la provenance) sont données dans le tableau III.1 suivant :

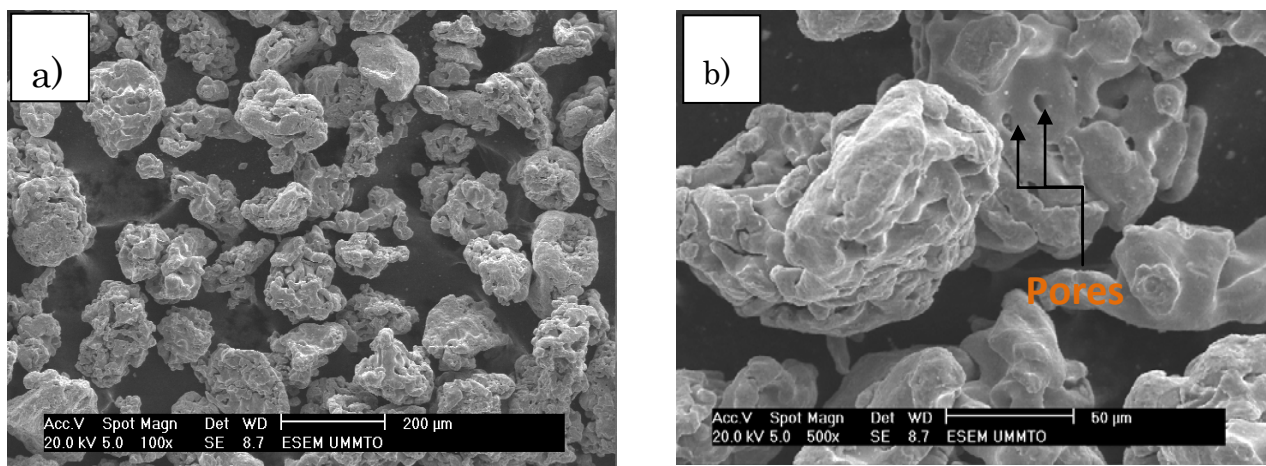
**Tableau III.1** : Données relatives aux poudres de fer et de chrome utilisées.

Poudre	Fournisseur	Pureté	Impuretés (% en masse)	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Fer	Riedel-Dehaen	99%	As=0,0005% Cu=0,02% Mn=0,05% Ni=0,05% Pb=0,002% Zn=0.01%	55,85
Chrome	Riedel-Dehaen	98-99%	Al=0,2% Fe=0,3% P=0,01% Si=0,1%	52,00

### III.2.1. Analyses microstructurales des poudres de départ

Afin de mettre en évidence les microstructures des poudres initiales (Fe, Cr), nous les avons observées au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaire. Les différentes morphologies des trois poudres sont présentées respectivement sur les figures III.1, III.2 et III.3

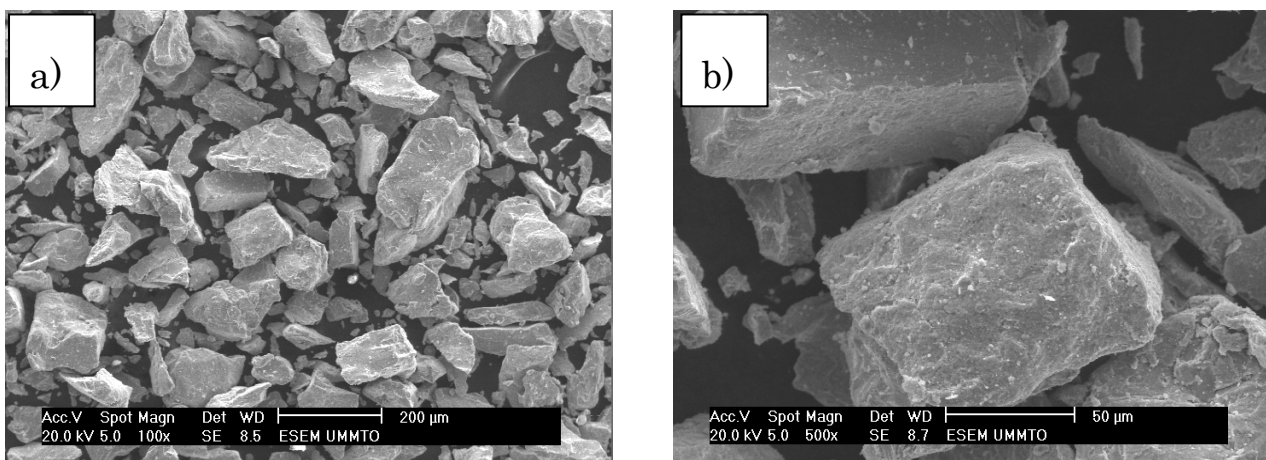
#### a) Morphologie de la poudre de fer



**Figure III.1 :** Morphologie de la poudre de Fe initiale avec grandissement de (a) 100 fois et (b) 500 fois.

Nous constatons que les particules de Fer ont une forme nodulaire (sphérique), elles semblent constituées d'agglomérats de particules de forme aléatoire avec des pores entre ces dernières.

#### b) Morphologie de la poudre de chrome

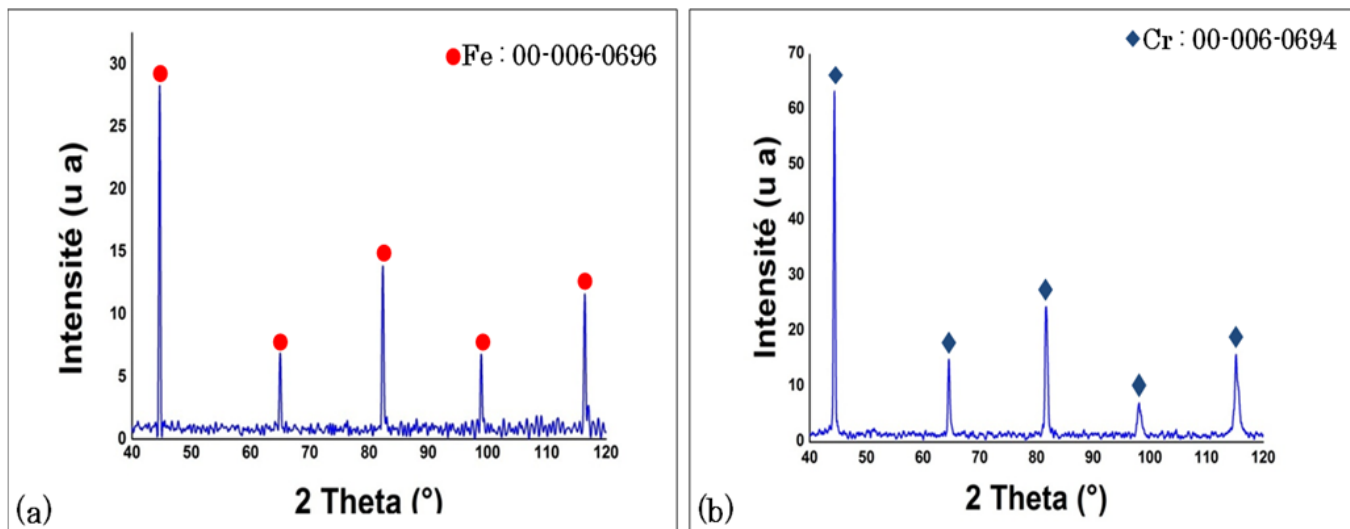


**Figure III.2 :** Morphologie de la poudre de Cr initiale avec grandissement de (a) 100 fois et (b) 500 fois.

A travers ces images, nous remarquons que le Chrome présente, contrairement au Fer, des particules de forme prismatique (parallélépipède) sans porosité.

### III.2.2. analyse structurale des poudres de départ

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur les trois échantillons de poudres (Fe, Cr). Les résultats obtenus (les diffractogrammes) sont présentés sur la figure III.3.



**Figure III.3 :** Analyse DRX des poudres initiales : (a)Fer et (b) Chrome.

L'analyse DRX des poudres de départ met en évidence uniquement les pics de diffraction correspondant respectivement à ceux du Fer (figure III.3.a) et Chrome (Figure III.3.b). Ces analyses témoignent de la bonne pureté des poudres initiales utilisées dans cette étude.

## III.3. Procédures d'élaboration

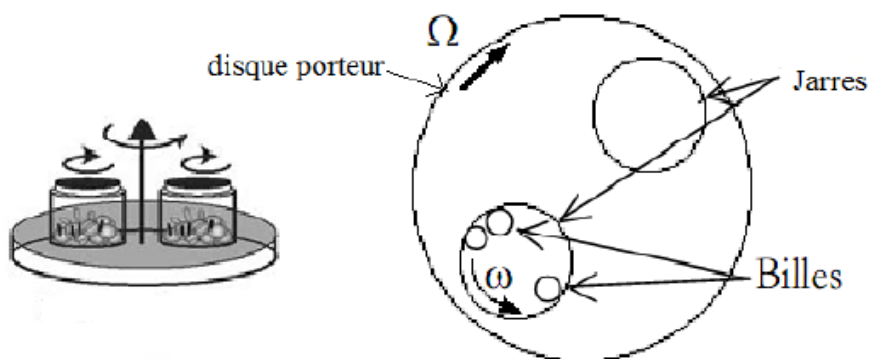
### III.3.1. Le broyage à haute énergie

Les mélanges de poudres nanostructurées Fe-20%Cr ont été préparés dans un broyeur planétaire de type MiniMill2 à partir des poudres élémentaires de Fer et de Chrome, sous atmosphère d'argon avec deux jarres et des billes en aciers, la vitesse de rotation de disque est de 600tr/min. la figure III.4 montre une image d'un broyeur planétaires MiniMill2.



**Figure. III.4 :** Broyeur planétaire de type MiniMill2.

Ce dernier est constitué d'un disque animé d'un mouvement de rotation avec une vitesse  $\Omega$ , sur lequel sont disposées deux jarres tournant avec une vitesse  $\omega$ , dans le sens opposé du mouvement de disque, voire la figure III.5 qui montre un schéma de principe du broyeur planétaire à billes. Les forces centrifuges résultants de ces mouvements agissent sur les poudres dans ces jarres par des phénomènes répétés de soudage, fracture et dessoudage des particules, par une succession de chocs violents entre les billes et les particules de poudre, et entre les billes et les particules et la paroi de jarre, ce qui permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.



**Figure. III.5 :** Schéma illustrant le principe de fonction d'un broyeur planétaire à billes.

### III.3.2. Paramètres de broyage

Le tableau III.2 contient les paramètres de broyage choisi pour élaborer le mélange Fe-Cr par broyage à haute énergie.

**Tableau. III.2 :** Paramètres du broyage choisi

Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	Acier inoxydable
Diamètres des billes	4-10mm
Masse totale des billes	18,17gr
Rapport massique, masse poudre/bille	1/10
Masse des éléments constitutifs du mélange Fe-20%Cr	Fe : 14,543gr Cr : 3,635gr
Atmosphère de broyage	Argon
Durées de broyage	1h, 3h, 6h, 10h, 15h, 20h, 30h, 40h, 50h.

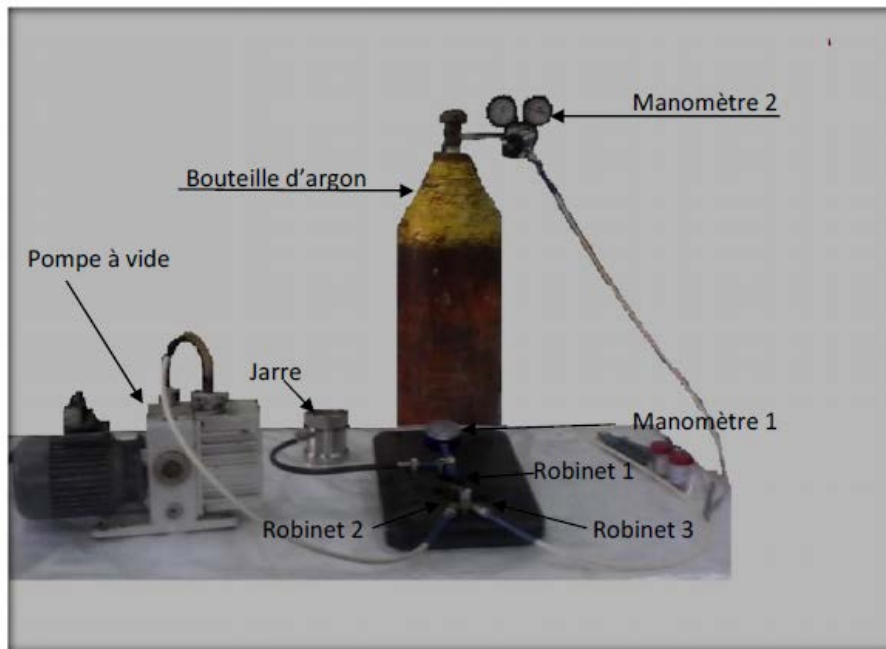
### III.3.3. Procédures de broyage

Nous avons pesé une masse de 18,17g de mélange Fe-20%Cr (avec 14,54g de fer, et 3,63g de chrome), à l'aide d'une balance analytique de précision (de type KERN ABT 1005M). Nous avons placé le mélange dans la jarre de broyeur contenant des billes, après l'avoir homogénéisé dans un agitateur-turbula. Afin d'éviter l'oxydation du mélange, après fermeture de la jarre, à l'aide d'une pompe à vide on a fait un vide dans cette dernière puis on la remplit d'argon. La figure III.6 montre le dispositif de mise sous argon.

L'opération de mise sous argon s'est déroulée comme suit :

- Pour éviter le gaspillage et toute surpression dans le circuit et l'éjection du couvercle de la jarre lors de son remplissage par l'argon, on règle le débit de ce dernier en sortant de la bouteille.
- Fermeture du robinet du manomètre 2 et ouverture de la bouteille d'argon.
- Ouverture du robinet du manomètre 2 jusqu'à manifestation d'un faible débit. On maintient le robinet du manomètre 2 dans cette position et fermeture de la bouteille d'argon et branchement du circuit.
- Extraction de l'air continu 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 saisie des paramètres du programme à savoir le mode de broyage (simple), durée du traitement, la vitesse de rotation des jarres (300tr/min), et enfin, lancement de l'opération.



**Figure. III.6 :** Dispositif de mise sous argon.

### **III.4. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage**

#### **III.4.1. La compaction uniaxiale à froid**

A l'aide d'une pastilleuse cylindrique et d'une presse hydraulique, voire la figure III.7, la poudre obtenu après pesés, homogénéisation et broyage est transformé en pastille par compaction uniaxiale à froid.

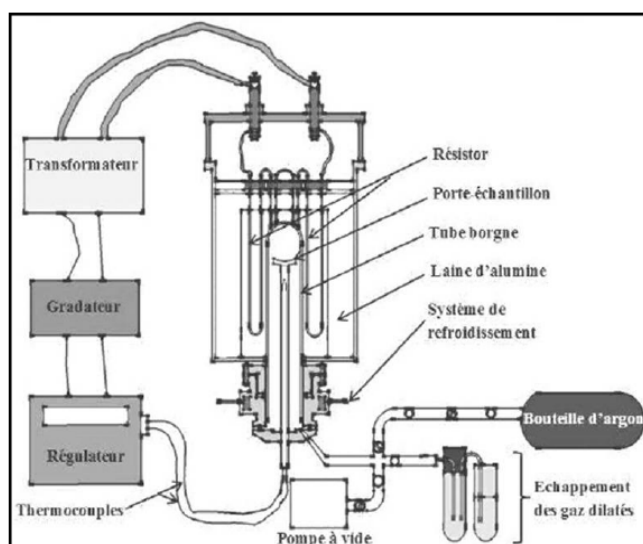
La pastilleuse est en acier traité avec un diamètre intérieure de 13mm dans le quel coulissent deux pistons sous l'effet de la pression exercée par presse hydraulique. La pression de compactage utilisée est de 450MPa.



**Figure.III.7 :** Photographie de la presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons.

### III.4.2. frittage

Pour le frittage de nos échantillons on a utilisé le four tubulaire de frittage fabriqué au laboratoire LEC2M, la figure III.8 montre le schéma du four de frittage, qui permet de réaliser des cycles de traitement thermique jusqu'à 1400°C sous atmosphère contrôlée (vide, gaz neutre ou air). Le régulateur de marque Eurotherm qui agit sur un gradateur contrôlant l'allumage des éléments chauffants permet la bonne exécution du programme de chauffe. Un porte échantillon en alumine est disposé au bout d'une tige montant du bas jusqu'à hauteur de la zone chaude du tube. Les zones de raccordement alumine-pièces métalliques ainsi que les joints d'étanchéité du four, sont refroidies par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide pendant le traitement thermique.



**Figure. III.8 :** Schéma du four de frittage.

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

- On met l'échantillon sur le porte échantillon.
- On met en action la pompe à eau pour lancer le système de refroidissement.
- On met en marche la pompe à vide pour faire le vide dans le four.
- On remplit le four avec de l'argon en envoyant un faible débit (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.
- On saisit les données du cycle thermique sur le régulateur (température de frittage, vitesse de chauffe, durée de frittage et vitesse de refroidissement) puis on lance le programme.

Dans notre travail, nous avons effectués le traitement thermique de frittage pendant 1heure, à des températures de 300°C, 500°C, 700°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C pour nos échantillons.

### III.5. techniques de caractérisation

Vu la dimension de nos poudres broyées et pour une meilleure caractérisation, nous avons fait appel à deux techniques expérimentales spécifiques :

-La diffraction des rayons X pour suivre l'évolution structurale de l'alliage.

-Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), qui permettent d'obtenir une image du matériau à une échelle nanométrique.

Afin de nous assurer de la fiabilité des résultats de caractérisation, les échantillons ont été polis jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

#### III.5.1. la diffraction des rayons X

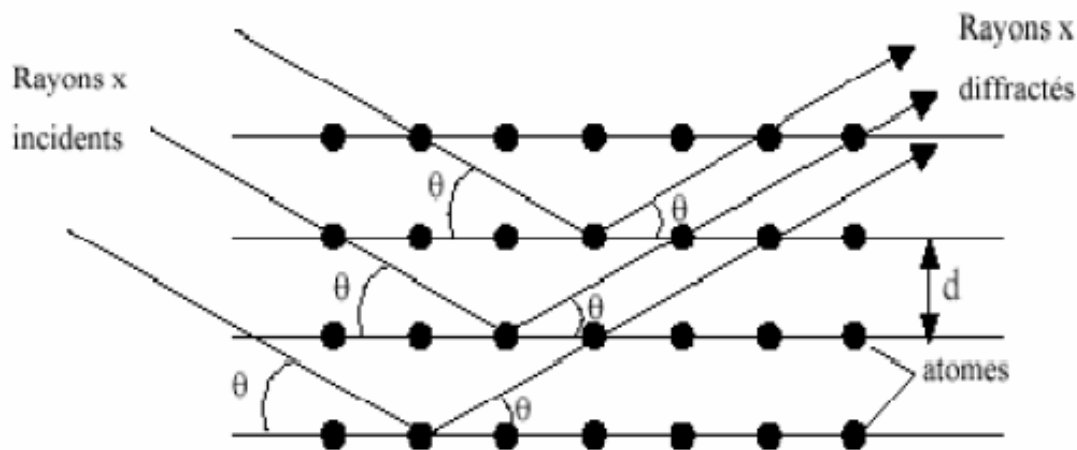
La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [1].

##### III.5.1.1. Le principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, (figure.III.9.), on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est-à-dire l'angle de diffraction  $\theta$ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant, cet angle vérifie la relation de Bragg :

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

Ou  $d_{(hkl)}$  est la distance interréticulaire ( distance entre deux plan successifs de la même famille d'indices (hkl)),  $\theta$  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  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X ( de l'ordre des distances interatomiques).



**Figure. III.9 :** Famille de plans réticulaires de distance  $d$ , sur les quels diffracte un faisceau de rayon X.

### III.5.1.2. Les différents éléments constitutifs d'un diffractomètre des rayons X

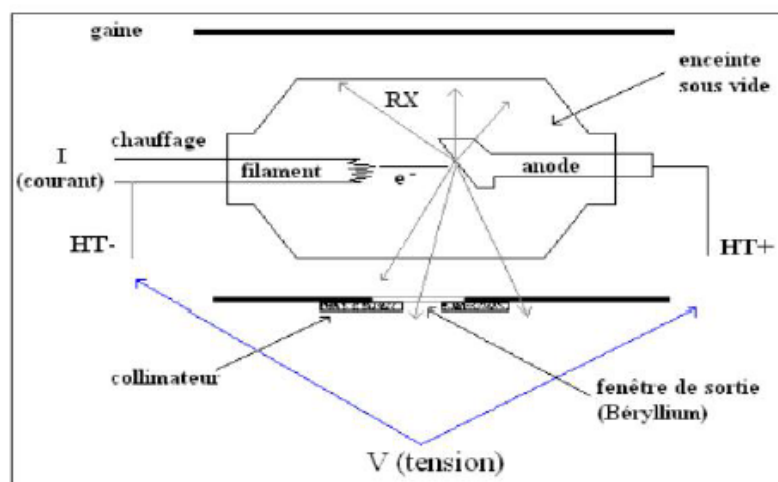
Le diffractomètre est un appareil qui permet de faire la mesure de la diffraction d'un faisceau de rayon X par le matériau à étudier. Il est constitué de cinq parties principales :

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

#### a) Générateur de rayon X

Dans ces générateurs une haute tension électrique (de l'ordre de quelques dizaines de KV) est établit entre deux électrodes. Il produit alors l'émission d'un faisceau d'électrons très accélérés de la cathode vers l'anticathode ou la 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 dont les du spectre continu sont caractéristiques du métal de la cible.

Il existe plusieurs types de générateurs de rayons X dont le fonctionnement est le même, la figure III.10 montre le principe de la production des rayons X.



**Figure. III.10 :** Schéma illustrant le principe de la production des rayons X.

### b) Le monochromateur

Le monochromateur sélectionne le faisceau de rayons X à exploiter du reste du faisceau polychromatique, 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 collimateur sert à recentrer le faisceau de rayons X monochromatique sur l'échantillon.

### d) Le goniomètre

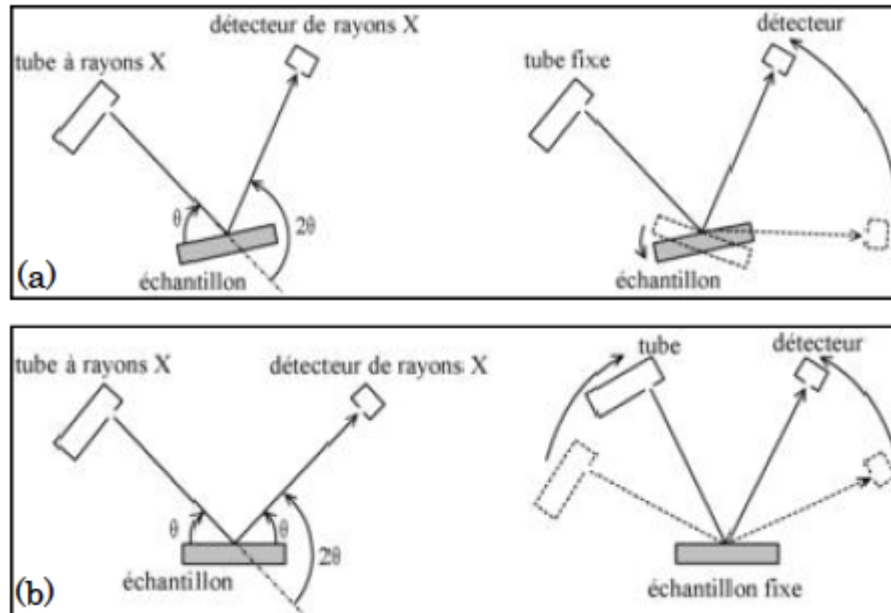
Est un dispositif mécanique asservi au moyen d'un automate programmable, contrôlé par ordinateur, et est conçu de sorte que les mouvements des éléments constitutifs actionnés au moyen de moteurs pas à pas soient très précis, et il permet le positionnement angulaire synchronisé et précis du tube émetteur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

Il existe plusieurs types de goniomètres, chaque type est utilisé selon les besoins de l'expérience :

- goniomètre à deux cercles.
- goniomètre à trois cercles.
- goniomètre à quatre cercles.

Le goniomètre à deux cercles permet de contrôler l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon, angle  $\theta$  en configuration Bragg-Brentano, et l'angle appelé  $2\theta$  entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

La figure III.11 montre deux types de configuration  $\theta$ - $2\theta$  et  $\theta$ - $\theta$ .



**Figure. III.11 :** Différents types de configuration.

(a) Configuration  $\theta$ . (b) Configuration  $\theta$ - $\theta$ .

La figure III.11.a) représente la configuration la plus courante  $\theta$ - $2\theta$  (thêta-deux thêta) : le tube à rayons X est fixe, l'échantillon se déplace d'un angle  $\theta$  et le détecteur de rayons X d'un angle  $2\theta$ .

La figure III.11.b) représente la configuration  $\theta$ - $\theta$  (thêta- thêta) : l'échantillon reste fixe (horizontal) le tube et le détecteur se déplacent de manière symétrique d'un angle  $\theta$ .

### e)Le détecteur

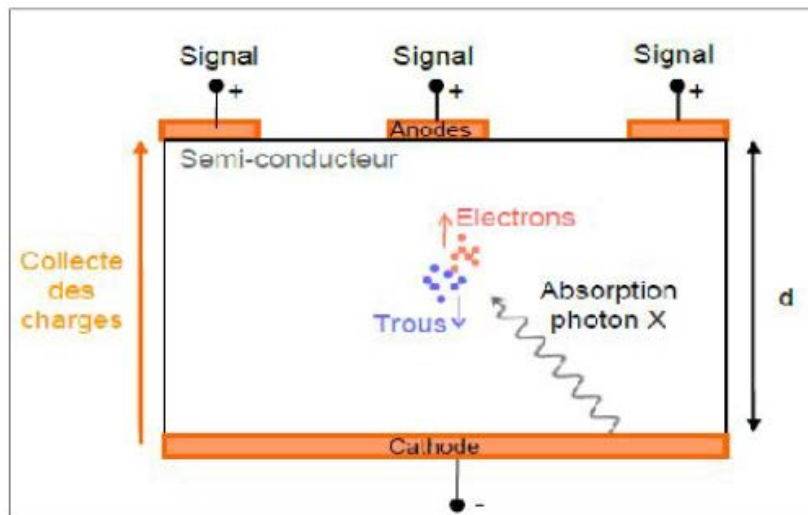
Il permet de mesurer l'intensité des rayonnements X diffractés par le matériau, il existe trois catégories des détecteurs à rayons X :

#### - Les détecteurs à gaz :

Ce 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 proportionnelles à l'énergie des photons détectés c'est-à-dire 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 voir la figure III.12, des porteurs de charges vont donc apparaître et migrent vers les électrodes métalliques ou ils vont induire un signal électriques mesurable [2].

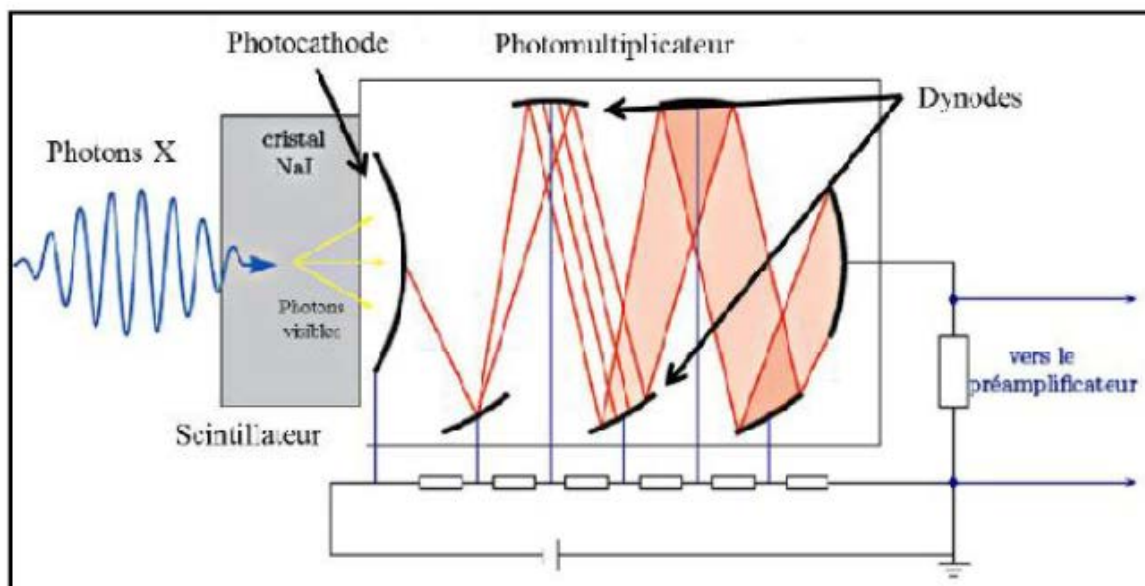


**Figure. III.12 :** Schéma illustrant le principe d'un détecteur semi-conducteur.

### - Les détecteurs ponctuels à scintillations

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 lorsqu'il absorbe un photon X. A titre d'exemple on peut citer l'iodure de sodium NaI (figure III.13).

Les photons visibles générés par le scintillateur sont ensuite transformés en électrons par effet photoélectrique à l'aide d'une photocathode. 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 pour permettre aux photoélectrons d'être accélérés. L'amplification de ces derniers mène à la création d'une impulsion électrique aux bornes de la résistance R, qui sera ensuite discriminée et comptée [3].



**Figure. III.13 :** Schéma illustrant le principe d'un détecteur des rayons X à scintillation.

La diffraction des rayons X (DRX) a été faite au moyen d'un diffractomètre de type Bruker AXS D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre (longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}}=1.54056\text{\AA}$ ) avec un détecteur à scintillation dans une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (figure III.14), le programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [4], basé sur la méthode Rietveld [5], a été utilisé pour l'affinement des diffractogrammes X et l'analyse structurale des poudres broyées.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée dans le domaine de balayage ( $20^\circ$ - $120^\circ$ ) avec un pas de  $0,016^\circ$  et un temps d'exposition de 70 secondes/pas. 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 des raies.

L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tous les volumes analysés.

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.14 :** Photographie du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance.

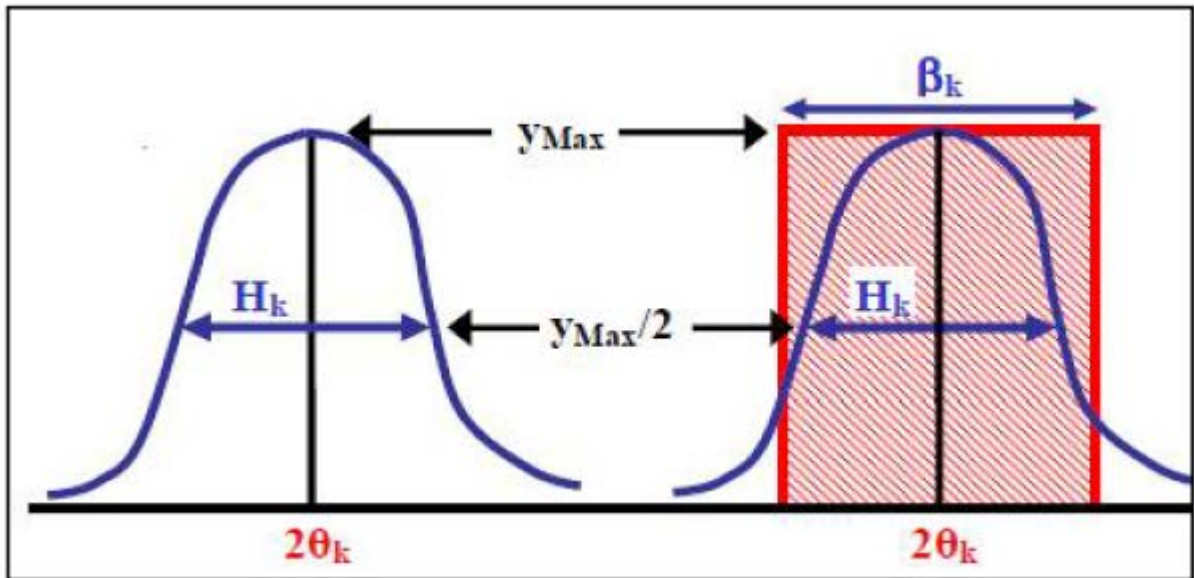
### **III.5.1.3. Méthodes d'analyse des profils des raies**

Plusieurs études ont été faites dans le but de mesurer la taille des cristallites et le taux de microdéformations, par différentes méthodes d'analyse des profils des raies. Parmi ces méthodes, on peut citer [6].

- 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 introduire par F. Bertaut en 1949 puis développée par B.E. Warren et A.L.

### **III.5.1.4. Evaluation de la taille des cristallites et le taux des microdéformations par la méthode de la largeur intégrale**

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode de la largeur intégrale. Lors de la diffraction des cristaux contenant des défauts volumiques cette méthode peut traduire deux effets qui peuvent intervenir simultanément, voire la figure III.15 qui montre l'allure d'un pic de diffraction.



**Figure. III.15 :** Schéma descriptif de la largeur à mi-hauteur et largeur intégrale.

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

$\beta_k$  : 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 :

$$\beta_k = S/y_{Max} \text{ avec } S = \int_{2\theta} d(2\theta) \quad [7]$$

Les deux effets influençant l'allure du pic de diffraction sont [8] :

- 1- L'effet de taille des cristallites, décrit par l'équation (1)  
 $\beta^D = \lambda/D \cdot \cos\theta \dots \dots \dots (1)$
- 2- L'effet du taux de microdéformations qui est décrit par l'équation (2)  
 $\beta^M = 2\varepsilon \tan\theta \dots \dots \dots (2)$

Ou  $\beta^D$  : Largeur intégrale due à la taille des cristallites :

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

$D$  : Taille apparente des cristallites ;

$\theta$  : Angle de diffraction ;

$\beta^M$  : Largeur intégrale due aux microdéformations ;

$\varepsilon$  : Taux de microdéformation.

Afin de séparer les deux effets (taille des cristallites et taux de microdéformations), williamson et Hall 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 [9] G.k.williamson. 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 contrainte(2).

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

$$\beta = \lambda/D \cdot \cos\theta + 2\varepsilon \cdot \tan\theta \iff \beta_p \cdot \cos\theta/\lambda = 1/D + \varepsilon \cdot \sin\theta/\lambda \dots \dots \dots (4)$$

or  $\sin\theta/\lambda = d^*/2$  et  $\beta_p \cos\theta/\lambda = \beta^*$

$d^*$  : Distance inter réticulaire en coordonnées réduites

$\beta^*$  : Largeur intégrale en coordonnées réduites.

$\beta_p$ : Largeur intégrale pure.

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

$$\beta^* = 1/D + \varepsilon d^* \dots \dots \dots (5)$$

Le tracé de la courbe de Williamson- Hall donne une droite qui représente les variations de  $\beta^*$  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.5.1.5. Paramètre 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 le taux de microdéformations la taille des cristallites, les fautes d'empilement ainsi que les effets dérivants de la contribution instrumentale des appareillages [10].

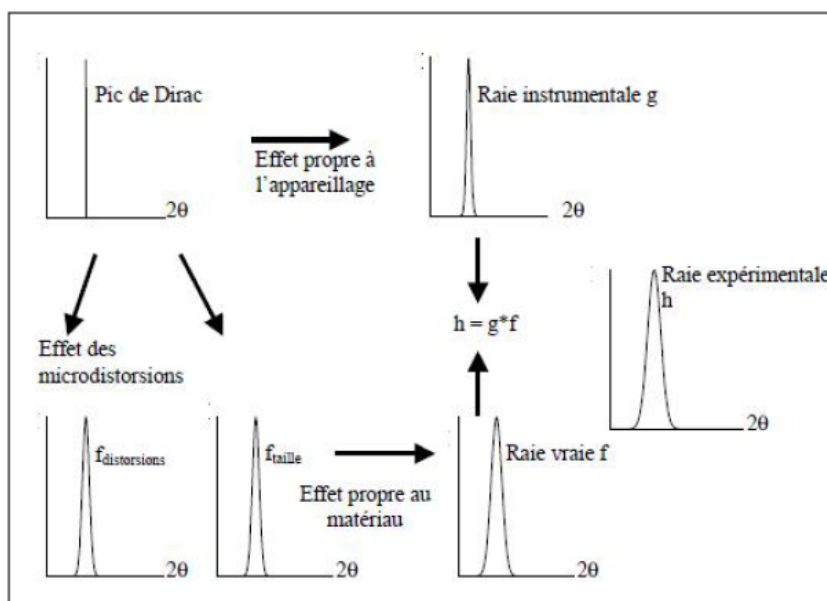


Figure. III.16 : Schéma illustrant les différents contributeurs à l'élargissement des raies de diffraction.

### III.5.1.6. Correction des élargissements expérimentaux des raies de diffraction

L'élargissement des raies de diffraction due aux instruments peut être lié à 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

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

On définit le facteur de forme  $\Psi$  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 [11].

Afin d'éliminer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction, trois hypothèses ont été introduites pour la correction des raies de diffraction. Elles dépendent de la valeur du facteur de forme  $\Psi$  :

$\Psi=0,636$ , 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.

On peut différencier trois types de corrections, à partir de ces trois cas, qu'il faut utiliser lors de la correction des largeurs intégrales. [12].

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

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

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

### III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet de fournir des informations sur la microstructure, la morphologie et la composition chimique d'un échantillon préalablement préparé. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface, et reproduire des images de haute résolution de cette dernière.

Un microscope électronique à balayage comme schématisé sur la figure III.17, est essentiellement constitué :

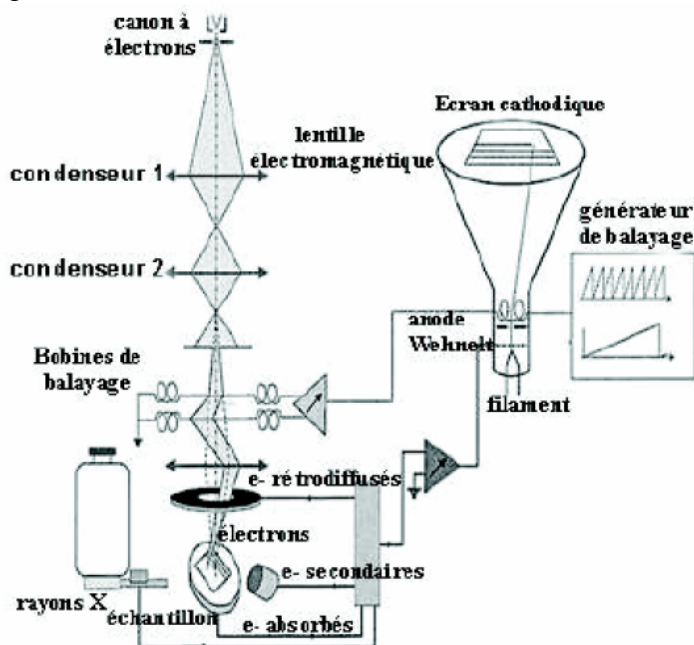
- d'un canon à électrons.
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs.
- d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions.
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.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

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0,5 à 45 KV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.

Enfin, des bobines défectrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin 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.



**Figure III.17** : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. [13].

L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X (Figure.III.18). [14].

### ➤ **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, un faisceau d'électrons primaire conduit à l'émission de plusieurs électrons secondaire et ce à partir des couches superficielles proches 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.

### ➤ Électrons rétrodiffusés

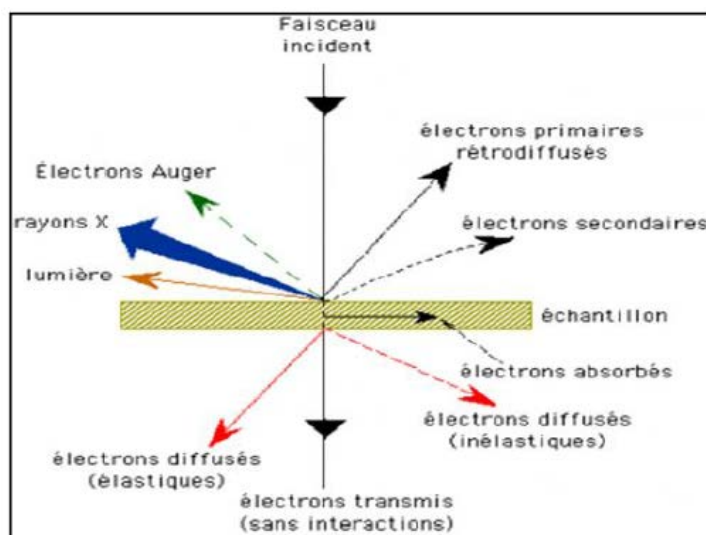
Les électrons rétrodiffusés se sont des électrons résultant essentiellement de l'interaction élastique (l'énergie cinétique totale du système est conservée) des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. L'émission de ces électrons se fait à une grande profondeur et avec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

### ➤ Caractéristiques

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.18** : Schéma illustrant l'ensemble des radiations peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. [14].

Dans notre travail les micrographies des différents échantillons sont obtenues par le microscope électronique à balayage de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène ; couplé à un système complet de micro-analyse par dispersion d'énergies (EDS), voir la figure III.19, dont dispose l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.



**Figure. III.19 :** Photographie du MEB Philips ESEM XL 30.

## Références bibliographique:

- [1] :**R. Lardé**, thèse de doctorat, université du Rouen, 2005.
- [2] :**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.
- [3] :**E. Wenger**, Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire, thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.
- [4] :**I. Lutterotti**, MAUD CSD Newsletter (2000).
- [5] :**H. M. Rietveld**, J. Appl. Cryst **2** (1969), 65.
- [6] :**R. Guinbretière**, diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès Science publication, Lavoisier, paris (2002).
- [7] :**P. Gravereau**, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Université bordeaux 1, 2012.
- [8] : **S. Coste**, Evolution structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel, thèse de doctorat, université de limoges 2003.
- [9] :**G. K. Williamson** et W. H. Hall, Acta Met., 1 (1953) 22-31.
- [10]: **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.
- [11] : **D. Louer**, microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X, EDP sciences, Les Ulis, J. Phys. IV France 103(2003).
- [12] : **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.
- [13] : **Y. Dahmane**, thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1. 2007.
- [14] : **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.

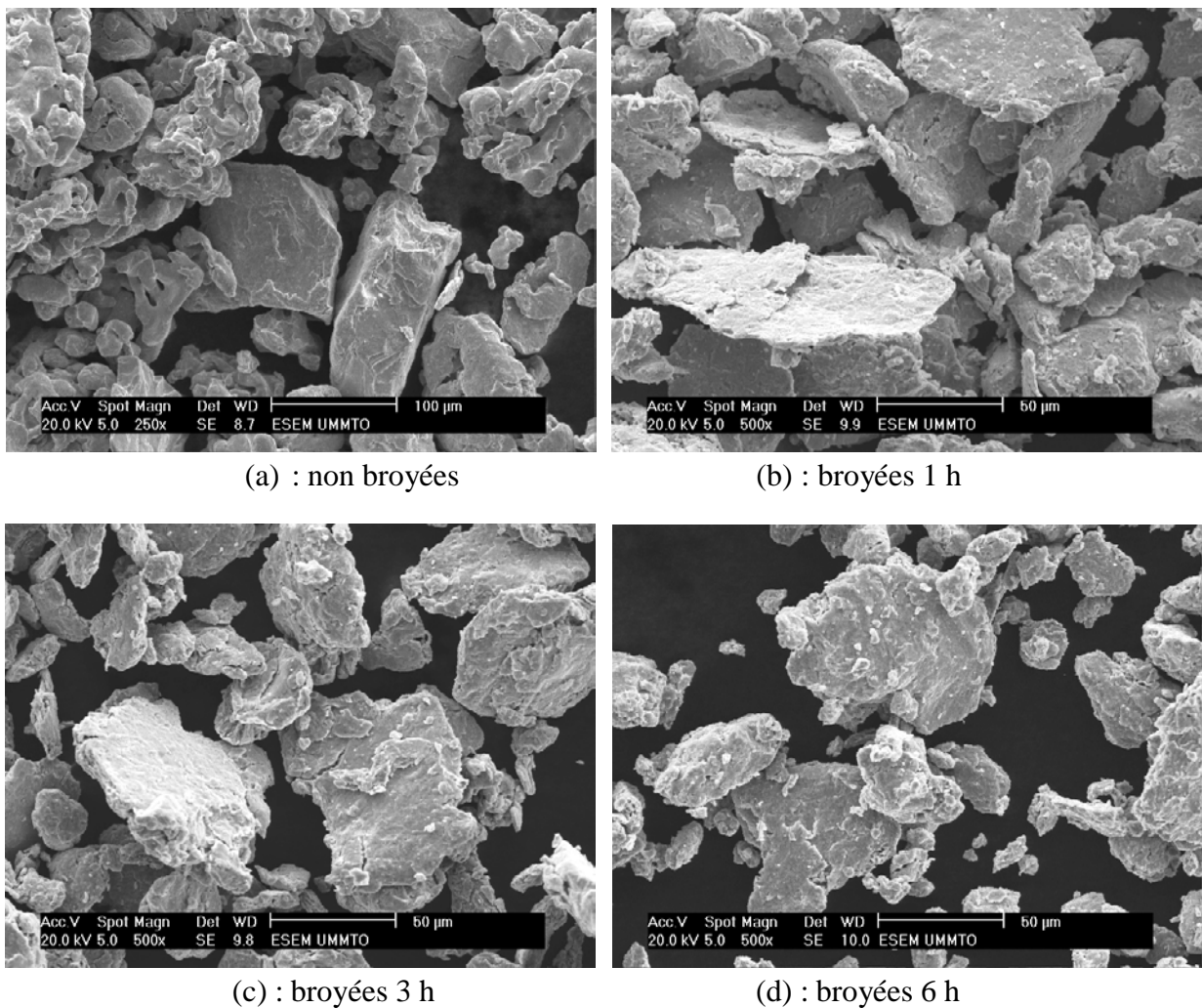
**Chapitre IV :**  
**Résultats expérimentaux et**  
**interprétations.**

# Chapitre IV :

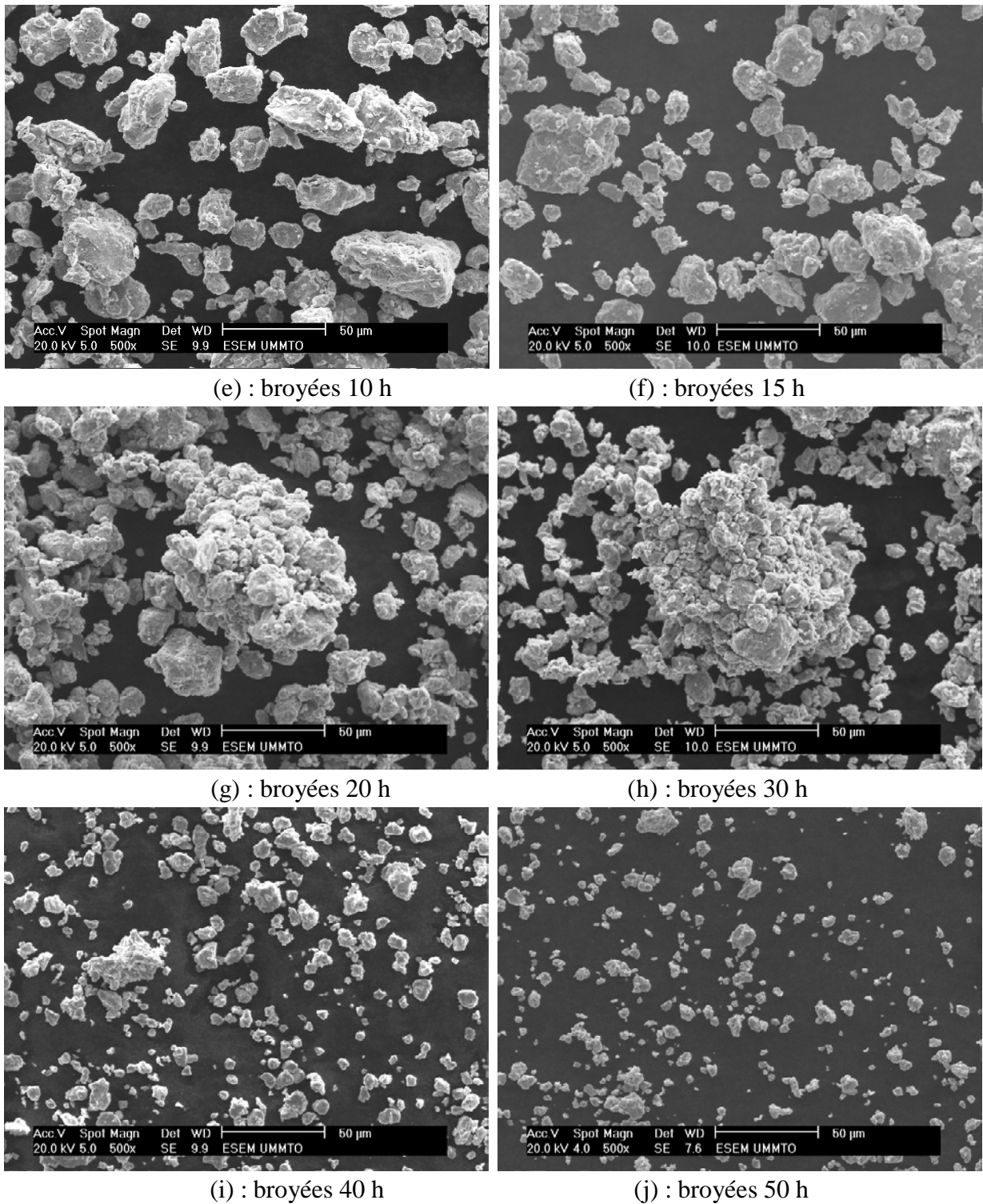
## Résultats expérimentaux et interprétations

### IV.1. Caractérisation microstructurale du mélange Fe-20%Cr

Les particules de poudres Fe-20%Cr broyées pendant différentes durées (de 1 à 50 h) ont été observées au microscope électronique à balayage. La morphologie des particules broyées a été mise en évidence en utilisant le mode électrons secondaires. La figure IV.1 présente les micrographies de ces particules, obtenues avec des grossissements de 250 et 500 fois.



**Figure IV.1 :** Evolution du mélange de poudre du Fe20% (a) non broyé, (b) broyé 1h, (c) broyé 3h, (d) broyé 6h.



**Figure IV.1 (suite) :** Evolution du mélange de poudre du Fe<sub>20</sub>Cr (e) broyé 10h, (f) broyé 15h, (g) broyé 20h, (h) broyé 30h, (i) broyé 40h, (j) broyé 50h.

Ces micrographies (Fig. IV.1) nous permettent d'observer l'évolution de la morphologie des particules avec la durée de broyage.

Nous constatons que les particules broyées pendant 1 heure se sont aplaties et présentent des volumes relativement plus faibles que ceux des particules non broyées. Au bout de 3 h et de 6 h de broyage, cette évolution s'accroît et s'accompagne de l'apparition de particules plus petites,

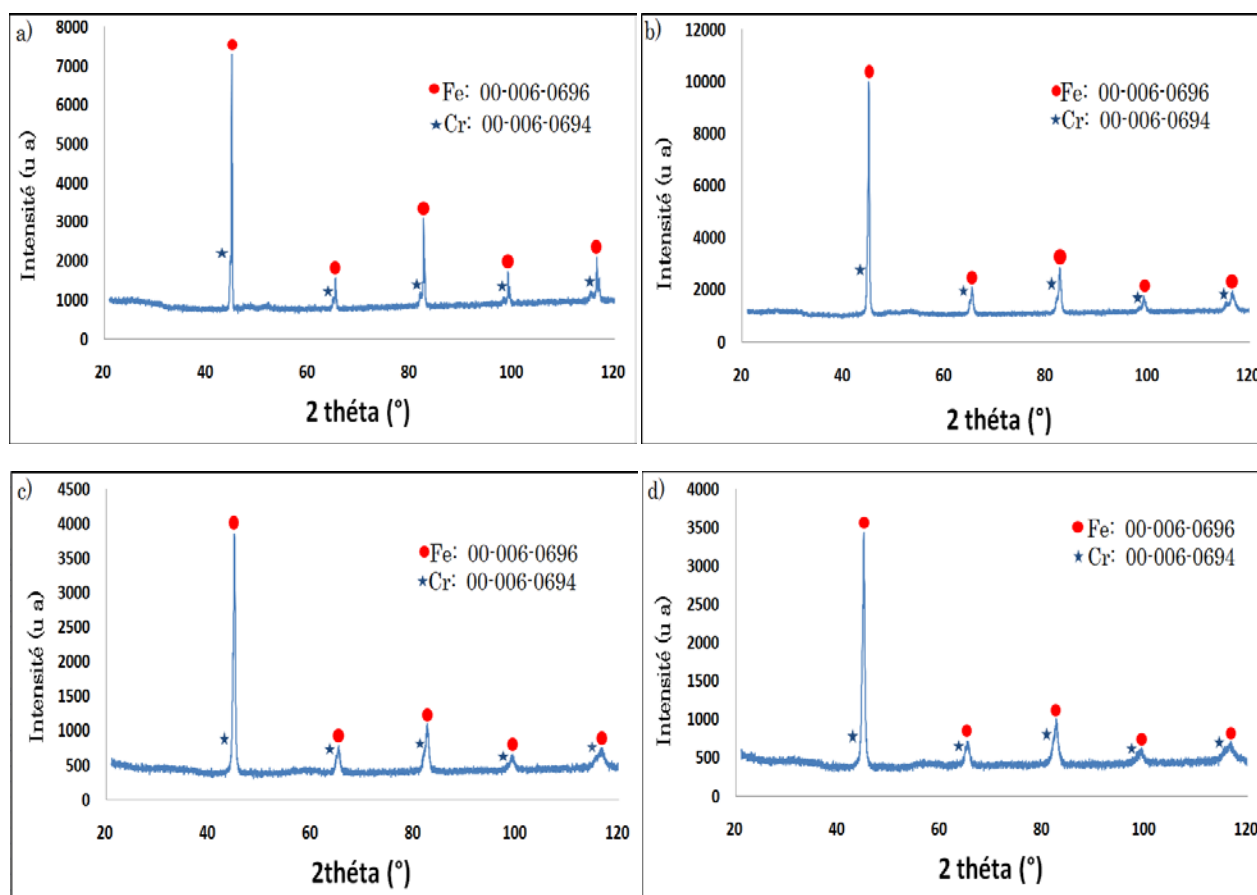
probablement obtenues après fragmentation des particules initiales. Ce phénomène est constaté lors d'élaboration par mécanosynthèse des mélanges de poudres métalliques.

Cette structure est le résultat d'une succession de déformations plastiques-fragmentations-soudures des particules causée par les impacts intenses et répétitifs des billes de broyage sur les particules de poudre.

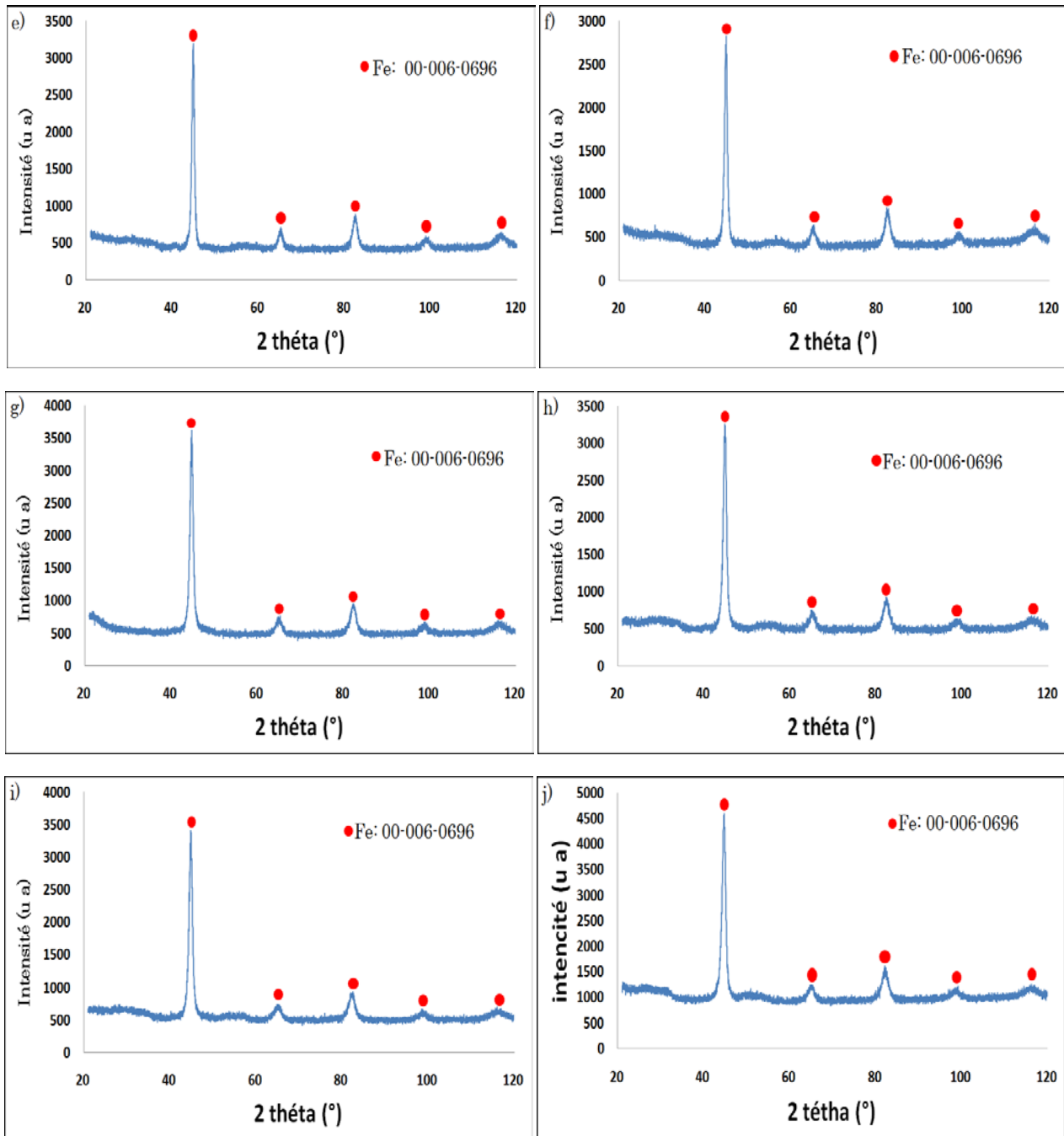
A partir de 10h de broyage (Fig. IV.1.e), la taille des particules diminue de plus en plus et s'accompagne de la formation d'agrégats quasiment sphériques de petites particules. A bout de 50 h de broyage, les particules sont beaucoup plus fines et présentent des tailles quasiment similaires.

## IV.2. Caractérisation structurale du mélange Fe-20%Cr par diffraction des rayons X

Les mélanges broyés ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un appareil à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.2.



**Figure IV.2 :** Diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage : (a) non broyées, (b) broyées 1h, (c) broyées 3h, (d) broyées 6h.



**Figure IV.2. (Suite) :** Diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr obtenus en fonction du temps de broyage e) broyées 10h, (f) broyées 15h, (g) broyées 20h, (h) broyées 30h, (i) broyées 40h, (j) broyées 50h.

Les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés dans un domaine angulaire  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$  avec un pas de 0.016 et une vitesse d'avancement du détecteur de 70s/ pas.

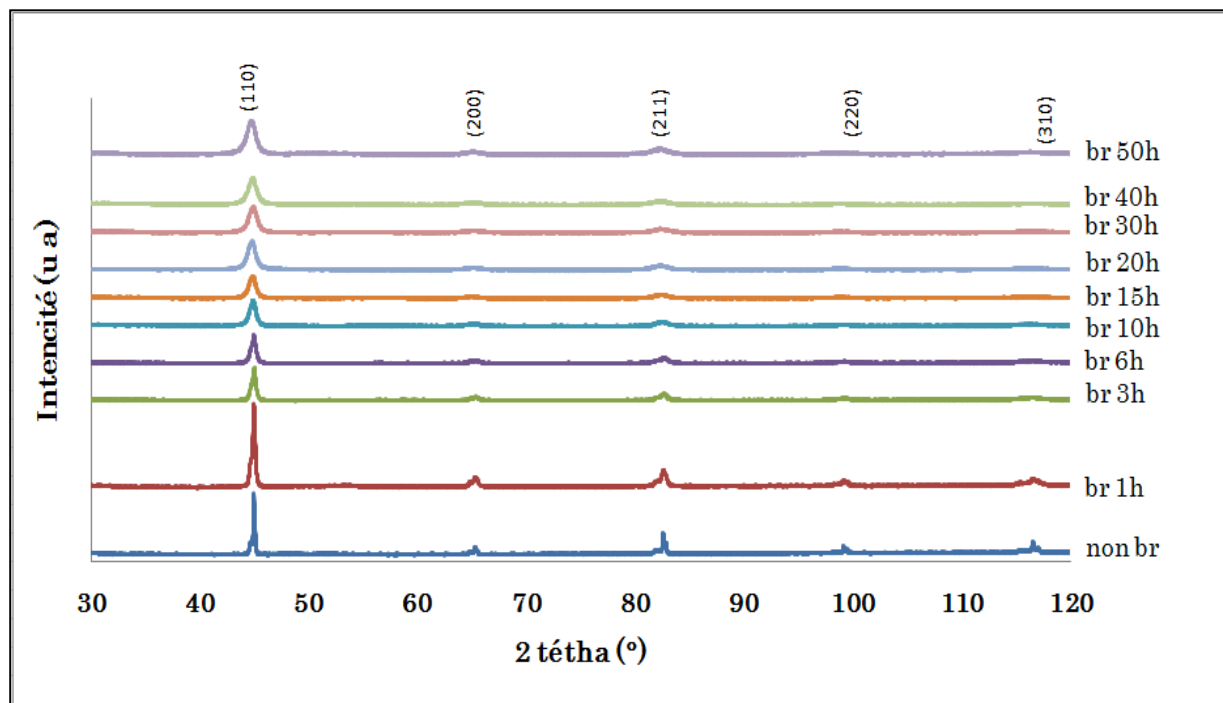
Le diffractogramme de la poudre non broyée montre les pics caractéristiques du fer et ceux du chrome conformément aux fiches d'identification (06-0696 pour le Fe et 06-0694 pour le Cr).

Sur les diffractogrammes des poudres broyées de 1 à 50 h, nous remarquons :

- L'intensité des pics du chrome diminuent au fur et à mesure que la durée de broyage augmente. Ils disparaissent complètement au bout de 10 heures de broyage.
- Les pics de diffraction s'élargissent au fur et à mesure que la durée de broyage augmente. Ceci laisse penser à une diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction (taille des cristallites).
- On observe aussi un léger décalage des pics du fer vers les petits angles pour les durées élevées de broyage. Ceci est dû à une augmentation du paramètre du maille du Fe qui est la conséquence de la distorsion du réseau cristallin engendré par les déformations plastiques et l'introduction de plus de défauts cristallins grâce à l'énergie de broyage. Cette augmentation du paramètre de maille du Fe peut être due à la formation d'une solution solide de substitution du Cr dans le Fe suite à une diffusion des atomes du Cr dans le réseau du Fe grâce à l'énergie de broyage.

A fin de visualiser le décalage des pics vers les petits angles, nous avons effectué une superposition de tous les diffractogrammes obtenus pour les différentes durées broyage.

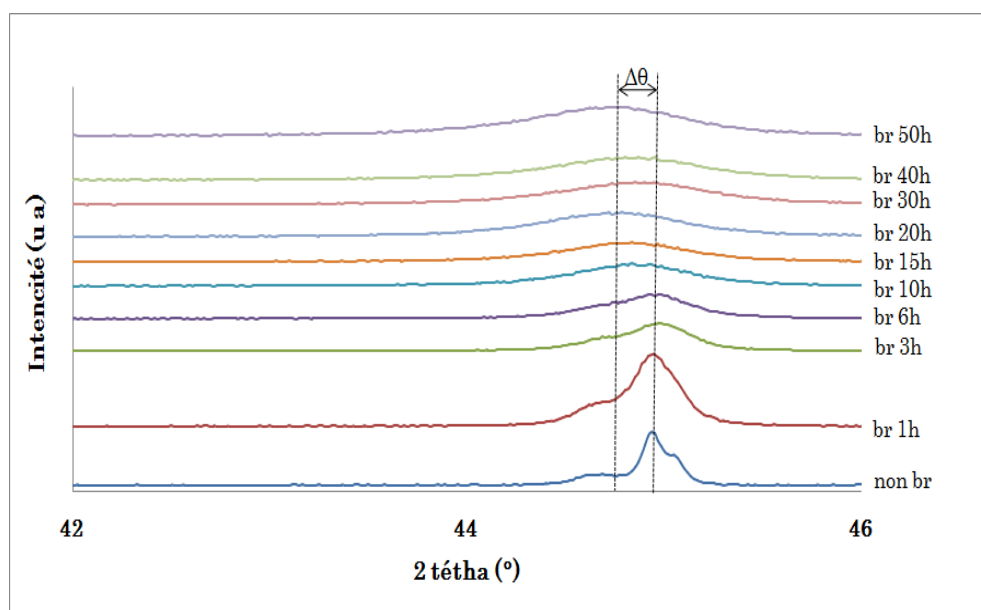
Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.3.



**Figure IV.3 :** Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr en fonction du broyage.

Sur cette figure, nous constatons un élargissement des pics aux niveaux des raies (110), (200), (211), (220) et (310) du Fe au fur et à mesure que la durée de broyage augmente accompagnée d'une diminution progressive de l'intensité des pics. Ceci traduit une diminution de la taille des cristallites suite aux déformation-fragmentations-soudures des particules dans les poudres broyées.

Pour la raie (110) du Fe, nous avons effectué un zoom sur les pics de diffraction obtenus pour les différentes durées de broyage comme le montre la figure IV.4.



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

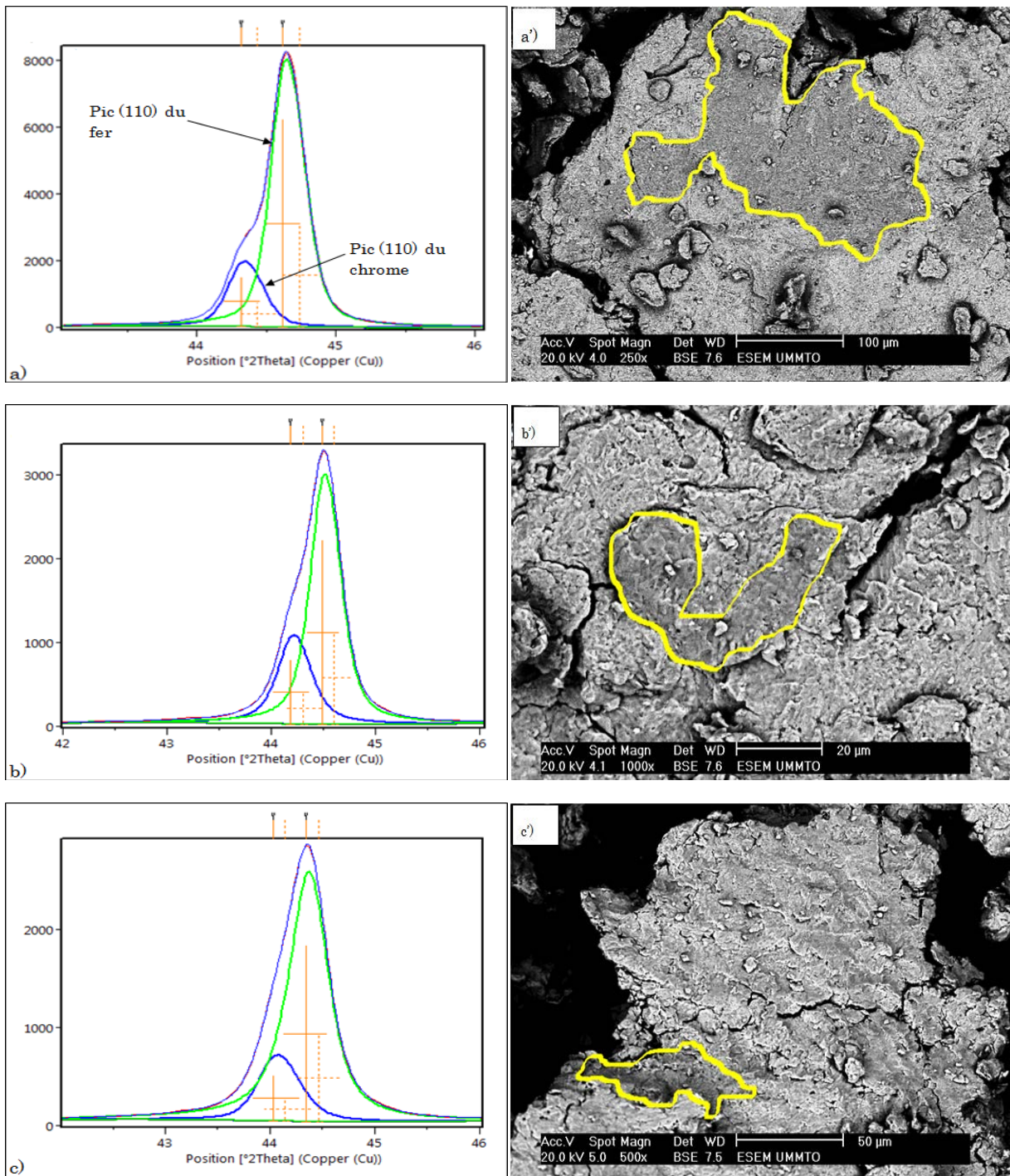
Cette figure montre l'évolution du décalage ( $\Delta\theta$ ) vers les petits angles. Pour mettre en évidence l'évolution des deux pics (110) du Fe et du Cr (tous deux cristallisant dans le système cubique centré) avec la durée de broyage, nous avons effectué une déconvolution des pics de diffraction comme le montre la figure IV.5. Des observations MEB, en mode électrons rétrodiffusée (BSE), de ces poudres est également réalisée afin de visualiser un éventuel contraste de phases (Figure IV.5).

Nous constatons que l'intensité relative du pic (110) du Cr diminue avec l'augmentation de la durée de broyage. Après 10 h de broyage, la déconvolution des pics de Fe et de Cr montre que le pic de Cr a quasiment disparu.

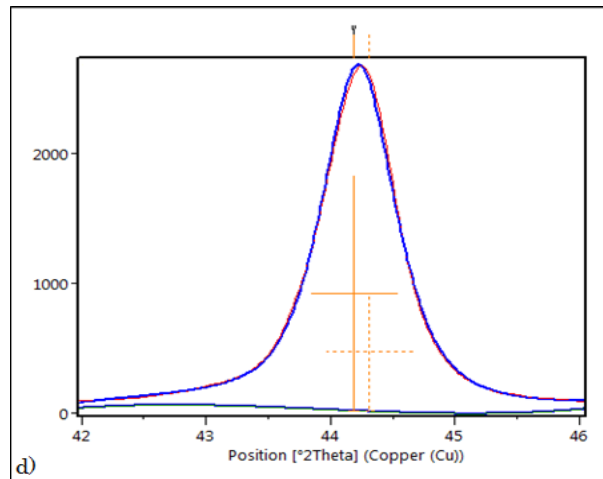
Ceci peut être interprété par le fait que les volumes des domaines cohérents de diffraction du Cr diminuent avec l'augmentation de la durée de broyage.

Par ailleurs, les observations MEB en électrons rétrodiffusés révèlent l'existence de deux phases distinctes que nous pouvons identifier par contraste de couleur. Les phases entourées par une ligne jaune sont plus foncées que le reste des zones de chaque particule. Avec l'augmentation de la durée de broyage, ce contraste diminue. En effet, les zones claires sont constituées d'élément chimique à numéro atomique plus élevé que celui de l'élément constituant les zones plus foncées. De ce fait, les zones claires sont attribuées au Fe ( $Z= 26$ ) tandis que les zones sombres correspondent au Cr ( $Z = 24$ ).

En effet, l'évolution des pics de diffraction avec la durée de broyage laisse penser que la succession et répétition de déformation plastiques-fragmentation des particules de Cr réduit leurs tailles et engendre une instabilité thermodynamique de ces particules. De ce fait, les atomes de Cr ont tendance à diffuser dans le réseau du Fe, fortement perturbé, d'autant plus que la température du mélange s'accroît grâce à l'énergie de broyage. De plus, les domaines de Cr étant souvent emprisonnés entre les particules de Fe, les interfaces Fe-Cr deviennent de plus en plus accrues favorisant ainsi la diffusion du Cr dans le Fe pour former la solution solide.



**Figure IV.5 :** Déconvolution des pics de diffraction et micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) du mélange Fe-20%Cr broyé 1h (a et a'), 3h (b et b') et 6h (c et c').



**Figure IV.5 (suite) :** Déconvolution des pics de diffraction de Fe et Cr dans le mélange Fe-20%Cr broyé pendant 10 heures.

#### IV.2.1. Calcul du paramètre de maille :

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

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

Pour chaque pic de diffraction obtenu expérimentalement, nous pouvons calculer la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  connaissant l'angle de diffraction  $2\theta$  et la longueur d'onde du rayonnement X utilisé. Aussi, pour la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  des plans d'une famille  $\{hkl\}$ , nous pouvons calculer le paramètre de maille  $a$  en considérant la configuration géométrique de la maille cristalline en question. Ainsi, pour une maille cubique,  $a$  est lié à  $d_{hkl}$  par la relation :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

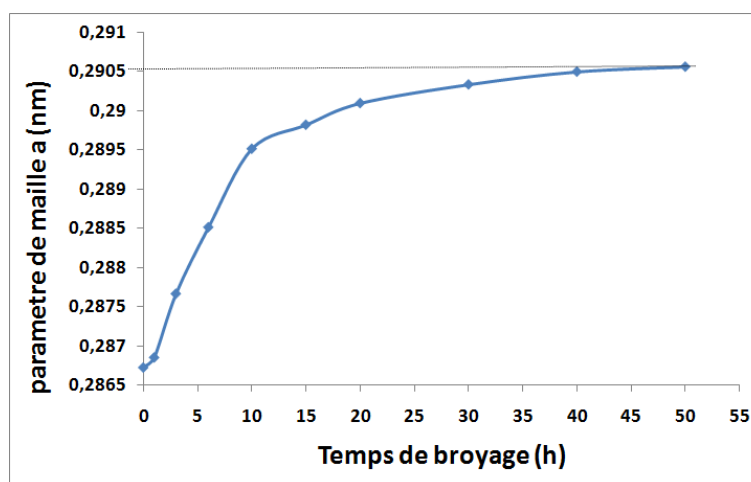
Pour pouvoir calculer le paramètre de maille, nous avons relevé les valeurs des angles de diffraction avec précision en utilisant le logiciel High Score Plus ; lequel permet d'affiner le diffractogramme en considérant la déconvolution des pics de diffraction. Le tableau IV.1, ci-dessous, regroupe les valeurs du paramètre de maille  $a$  et la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) obtenues pour le pic (110) du fer.

**Tableau IV.1** : Valeurs de  $\theta$ ,  $d_{hkl}$  et ( $a$ ) en fonction du temps de broyage pour le pic (110) du fer.

durée de broyage (h)	$\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(nm)$	$a$ (nm)
0	22,3205	0,20274513	0,28672492
1	22,31	0,20283568	0,28685297
3	22,2437	0,20340943	0,28766438
6	22,175	0,20400768	0,28851043
10	22,0945	0,20471356	0,28950869
15	22,07	0,20492944	0,28981399
20	22,048	0,20512371	0,29008874
30	22,029	0,20529182	0,29032647
40	22,016	0,20540701	0,29048938
50	22,011	0,20545135	0,29055208

A partir du tableau IV.1 on constate que les valeurs de paramètre de maille augmentent avec l'augmentation de la durée de broyage.

Afin de mieux visualiser cette augmentation du paramètre de maille, nous représentons, sur la figure IV.6, une courbe qui montre l'évolution de  $a$  en fonction de la durée de broyage.



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

Comme nous l'avons mentionné plus haut, cette augmentation est expliquée par la diffusion des atomes de chrome dans la maille de fer.

Sur la figure IV.6, nous constatons que la courbe se divise en deux parties. Une première partie pour des durées de broyage allant de 0 heure (mélange non broyé) jusqu'à 10 heures ; partie pour laquelle l'augmentation du paramètre de maille du fer est rapide. La deuxième partie s'étale de 10 heures de broyage jusqu'à 50 heures ; partie

pour laquelle cette évolution est plus lente avec une tendance à la stabilité entre 40 et 50 heures de broyage. Cette différence d'évolution du paramètre  $a$  peut être expliquée par le fait que les atomes de Cr diffusent plus facilement lorsque les grains de Fe présentent des tailles et un taux de défauts favorables aux mécanismes de diffusion. Avec l'augmentation de la durée de broyage, la diminution des tailles des particules de Fe et le fait que ces dernières contiennent déjà des atomes de Cr pourraient ralentir les vitesses de diffusion.

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

Pour les besoins de calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations, il est nécessaire de connaître l'effet de l'instrument, c'est-à-dire la résolution de l'appareil. Pour cela, nous avons utilisé un échantillon standard, du silicium, ne donnant lieu à aucun élargissement du pic de diffraction. Il est ainsi possible de faire apparaître uniquement l'élargissement des pics dû à l'effet instrumental.

La figure IV.7 montre le diffractogramme du silicium utilisé. Nous remarquons que les pics de diffraction sont très fins et l'indexation confirme que cet échantillon standard est constitué uniquement de silicium.

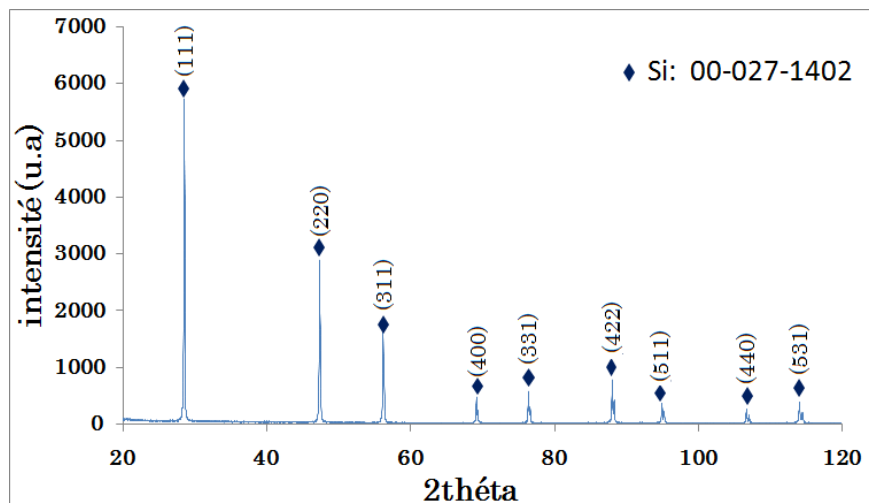


Figure IV.7. Diffractogramme de l'échantillon étalon (Silicium)

On peut déterminer la fonction de résolution de l'appareil utilisé en exploitant ce diffractogramme (Fig. IV. 7). Ceci peut se faire en faisant intervenir la courbe représentant l'évolution de la largeur intégrale des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffraction. La formule qui lie ces deux paramètres a été établie par Caglioti en 1958 et s'écrit sous forme du polynôme suivant :

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

Avec :

$\beta$ : Larguer intégrale ;

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

$\theta$ : Angle de diffraction

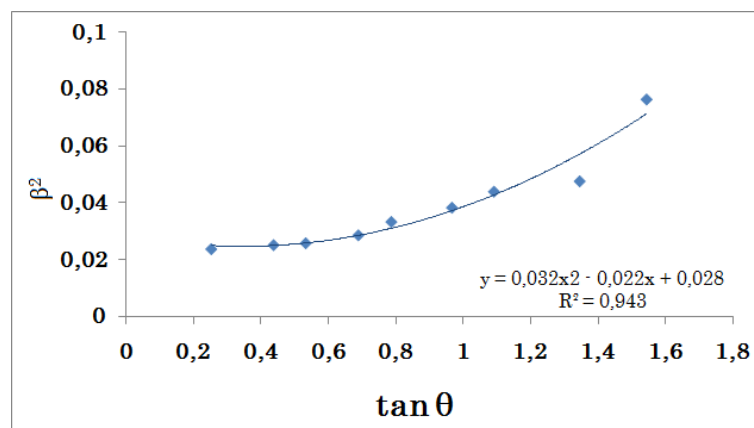
#### IV.2.3. Calcul de l'angle de diffraction et la largeur intégrale pour les pics de diffraction de l'échantillon étalon (silicium)

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des largeurs intégrales pour tous les pics de l'échantillon étalon.

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

(hkl)	$\theta(^{\circ})$	$\tan(\theta)$	$\beta$	$\beta^2$
111	14,2187	0,253386	0,1541	0,023746
220	23,6476	0,437878	0,1587	0,025185
311	28,0595	0,533042	0,1607	0,025824
400	34,5645	0,688939	0,1692	0,028628
331	38,1865	0,786540	0,1826	0,033342
422	44,016	0,966228	0,1958	0,038337
511	47,4795	1,090524	0,2097	0,043974
440	53,3565	1,344367	0,2182	0,047611
531	57, 048	1,542692	0,2764	0,076396

Pour déterminer le polynôme de Caglioti, il suffit donc de représenter la courbe d'évolution de la largeur intégrale carrée en fonction de l'angle de diffraction et d'approcher l'expression mathématique de cette courbe. La figure IV. 8. montre la courbe obtenue dans notre cas ainsi que l'équation de sa courbe de tendance.



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

L'expression mathématique de cette courbe de tendance représente le polynôme de Caglioti qui est :

$$\beta^2 = 0,032x^2 - 0,022x + 0,028 \dots \dots \dots (2)$$

Avec :  $U=0,032 ; V=0,022 ; W=0,028$

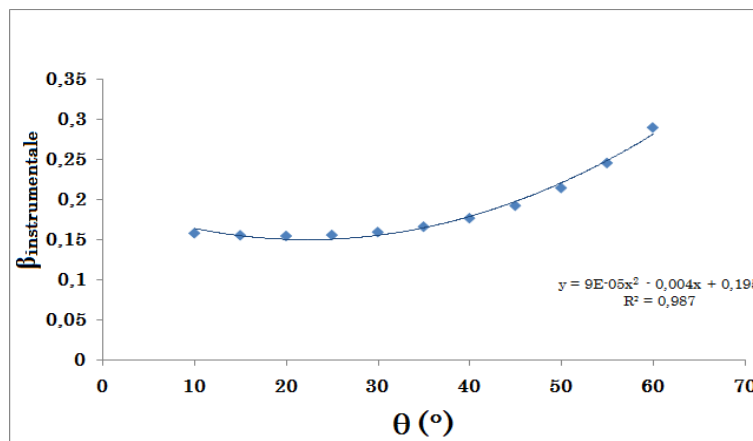
Ainsi, en utilisant l'équation (2), on peut remonter à n'importe quelle largeur intégrale instrumentale en faisant varier l'angle de diffraction.

La fonction de résolution de l'appareil est déduite de la courbe qui représente l'évolution des largeurs intégrales en fonction des angles de diffraction.

Nous avons calculé les largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffraction. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3.** Largeurs intégrales instrumentales pour quelques angles de diffraction.

$\theta(^{\circ})$	$\tan(\theta)$	$\tan^2(\theta)$	$\beta^2_{\text{instrumental}}$ e	$\beta_{\text{instrumental}}$ e
10	0,17632698	0,0310912	0,0249394	0,15792213
15	0,26794919	0,07179677	0,02413467	0,15535336
20	0,36397023	0,13247433	0,02386786	0,15449228
25	0,46630766	0,21744283	0,02423309	0,15566983
30	0,57735027	0,33333333	0,02538761	0,1593349
35	0,70020754	0,4902906	0,02758453	0,1660859
40	0,83909963	0,70408819	0,03123153	0,17672445
45	1	1	0,037	0,19235384
50	1,19175359	1,42027663	0,04603852	0,21456589
55	1,42814801	2,03960673	0,06042001	0,24580482
60	1,73205081	3	0,08416283	0,29010831



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

L'équation de la courbe de tendance de cette courbe représente la fonction de résolution du diffractomètre utilisé. Elle s'écrit comme suit :

$$\beta_{\text{inst}} = 9.10^{-5}(\theta^2) - 0,004(\theta) + 0,195 \dots \dots \dots (3).$$

#### IV.2.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations pour les différentes durées du broyage

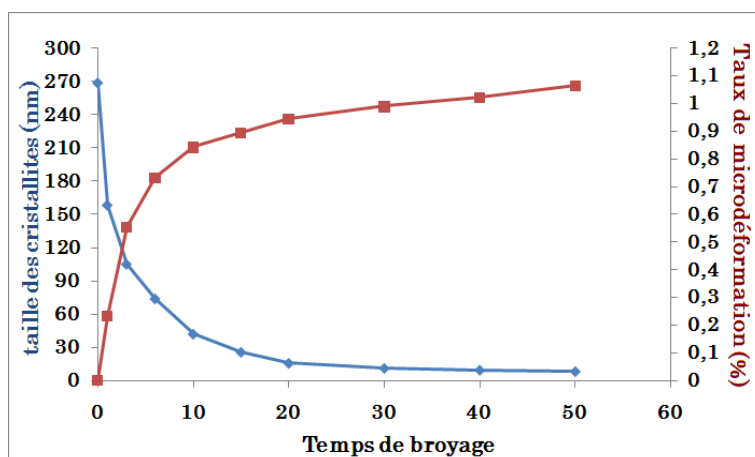
Afin de remonter à la taille moyenne des cristallites et au taux de microdéformations pour les différentes durées du broyage, nous avons utilisé le logiciel High Score Plus. Après avoir introduit la fonction de résolution de l'appareil, obtenue comme décrit précédemment, nous obtenons les valeurs de la largeur intégrale  $\beta$  et représentons la courbe de Williamson-Hall pour les différentes durées du broyage. Le logiciel calcule ensuite la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux de microdéformations en utilisant l'équation de Williamson-Hall (voir chapitre III). Le logiciel trace la droite de Williamson-Hall pour laquelle la coordonnée à l'origine représente l'inverse de la taille des cristallites tandis que la pente représente le taux de microdéformations.

Ainsi, nous avons obtenu la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations pour chaque durée de broyage que nous reportons dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.4.** Valeurs moyennes des tailles des cristallites et le taux de microdéformations pour différentes durées du broyage.

Temps de broyage (h)	Taille moyenne des cristallites (nm)	Taux de microdéformations ( $\epsilon\%$ )
0	268,6	0,0021
1	158,3	0,233
3	105,1	0,5534
6	73,85	0,7312
10	42	0,8421
15	25,7	0,8947
20	15,7	0,9441
30	11,2	0,9884
40	9,5	1,0221
50	8,23	1,0635

L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la durée de broyage est représentée sur la figure IV.10.



**Figure IV.10.** Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.

Sur cette figure, nous remarquons une diminution rapide de la taille des cristallites pour le mélange Fe-20%Cr au bout des courtes durées de broyage. La taille moyenne des cristallites passe, en effet, de 268,6 nm à 73,85 nm après 6 heures de broyage. A partir de 10 h de broyage, la taille des cristallites diminue lentement puisque elle passe de 42 nm à 15,7 nm après 20 heures de broyage. Cette diminution tend à se stabiliser à partir de 30h de broyage puisqu'elle passe de 11,2 à 8,23 nm pour 50 h de broyage.

Pour le taux de microdéformations, il augmente avec la durée de broyage. Cette augmentation est régie par la fragmentation des particules à l'intérieur de l'enceinte de broyage. De plus, cette fragmentation augmente les interfaces Fe-Cr, elles-mêmes siège des défauts induits par le broyage.

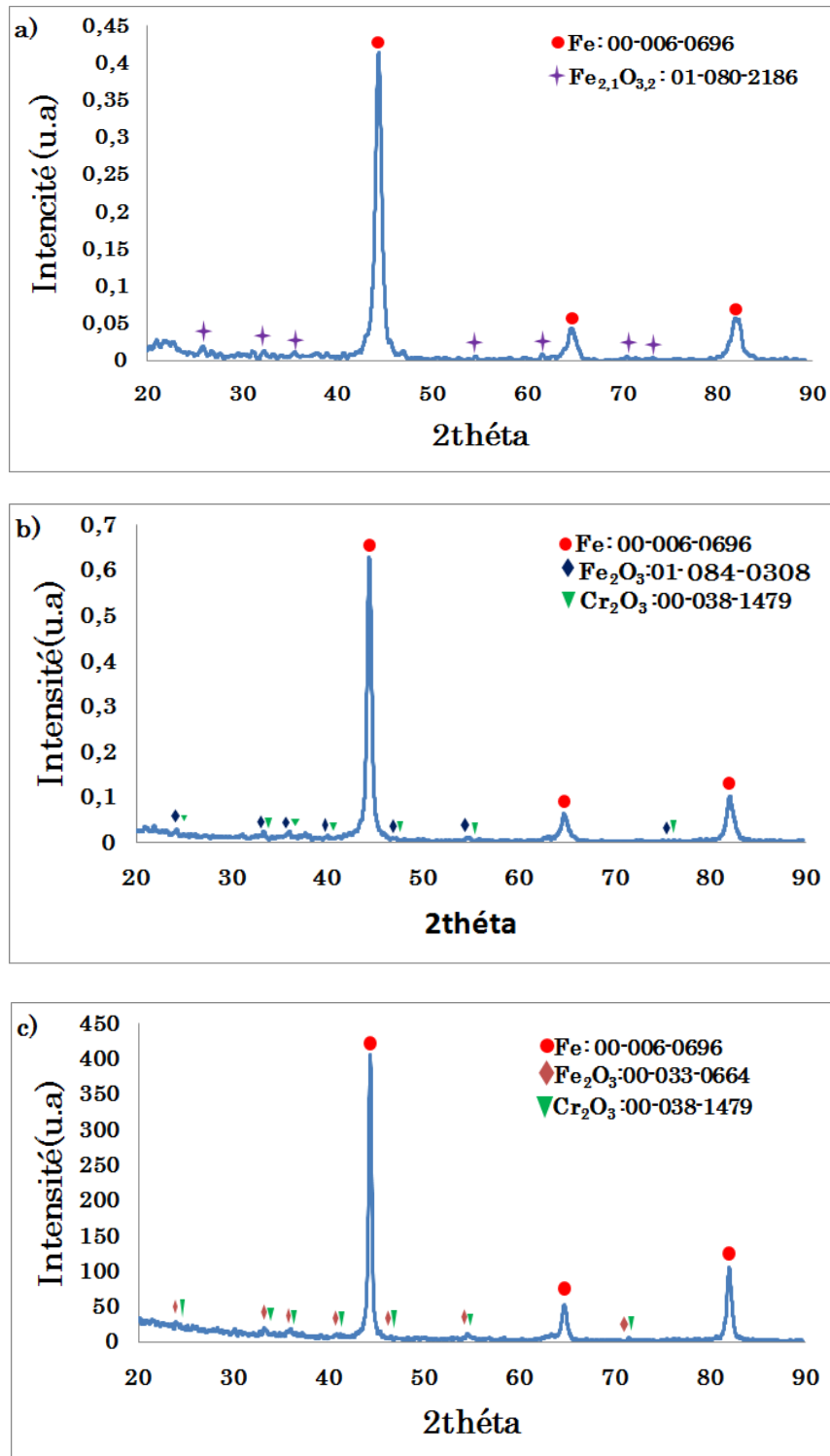
### IV.3. Effet du traitement de frittage sur la nanostructure du mélange Fe-20%Cr broyé 50 h

Afin d'appréhender l'effet de la température de frittage sur l'évolution de la taille des cristallites, le mélange Fe-20%Cr broyé 50h a été fritté à différentes températures, à savoir 300°C, 500°C, 700°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire avec une vitesse de chauffage de 7°C/min et un maintien d'une heure sous une atmosphère d'argon.

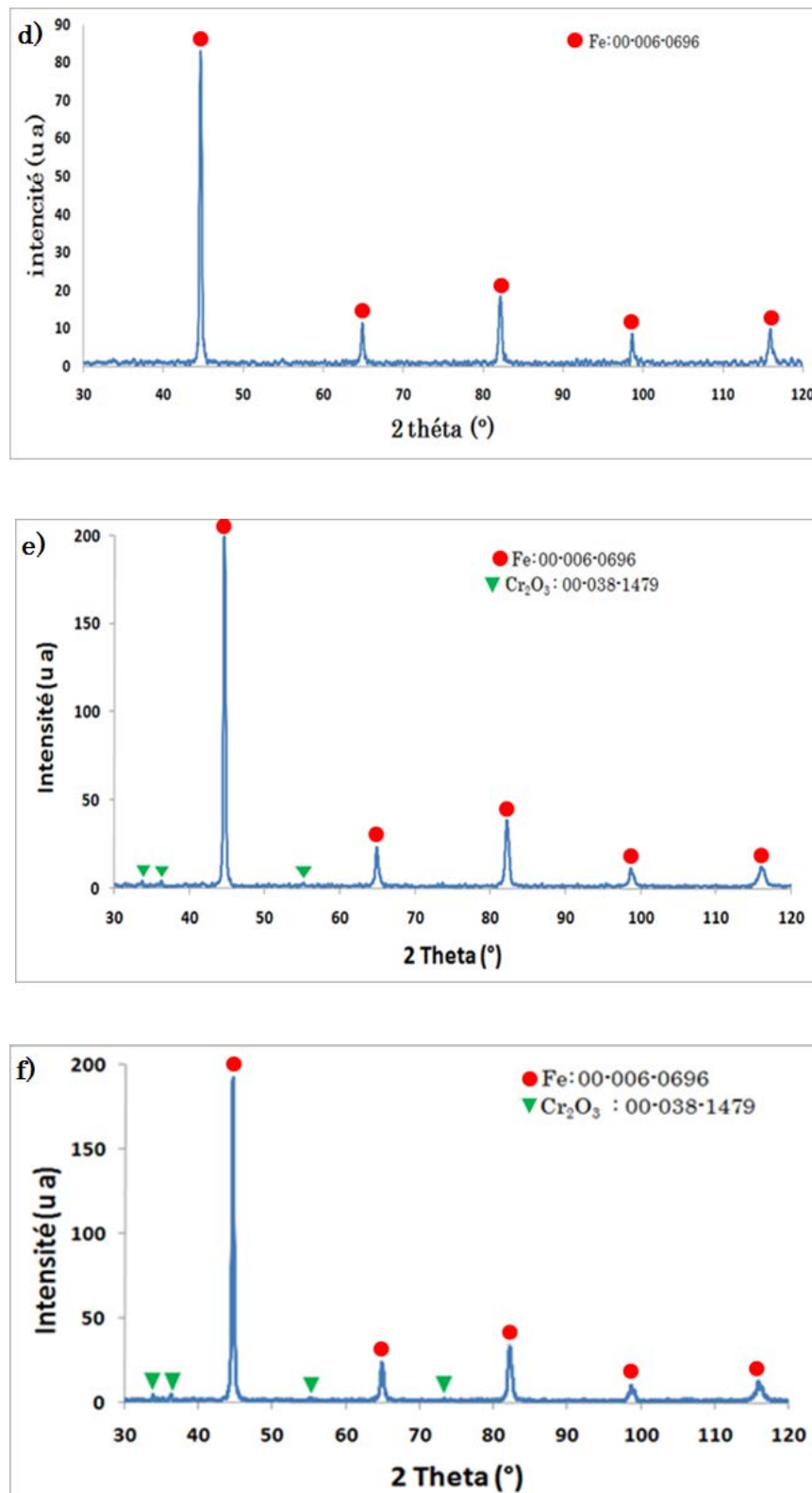
Nous avons calculé la taille des cristallites et le taux de microdéformations dans les échantillons frittés que nous avons aussi examiné au MEB pour une mise en évidence de la microstructure obtenue.

#### IV.3.1. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes des échantillons Fe-20%Cr broyé 50 h frittés aux différentes températures sont représentés sur la figure IV.11.



**Figure IV.11.** Diffractogrammes des échantillons Fe-20%Cr broyé 50h frittés à différentes températures : (a) 300°C ; (b) 500°C ; (c) 700°C.



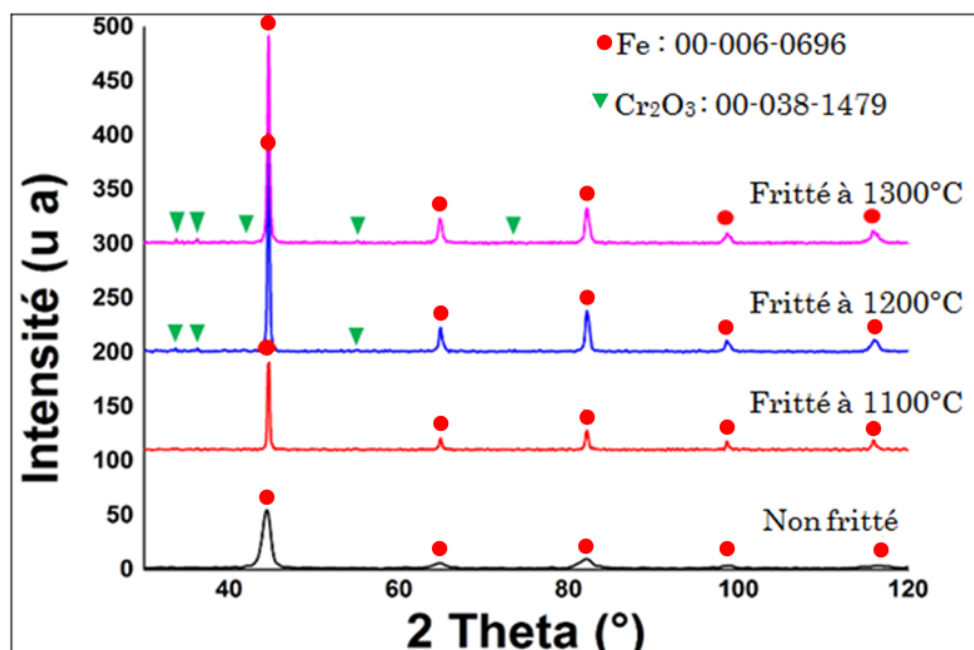
**Figure IV.11 (suite).** Diffractogrammes des échantillons Fe-20%Cr broyé 50h frittés à différentes températures : (d) 1100°C ; (e) 1200°C ; (f) 1300°C.

Sur le diffractogramme (a), nous constatons la présence des pics caractéristiques du fer et ceux de l'oxyde de fer non stoechiométrique  $\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{3,2}$ . Les deux autres diffractogrammes (b) et (c) montrent

l'apparition de nouveaux petits pics que nous n'avons pas détectés sur le diffractogramme du mélange broyé 50 h (Fig. IV.2.j). Ces pics correspondent à l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et à l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La formation de ces oxydes est due à la présence d'oxygène résiduel dans l'atmosphère de frittage ou au fait que les particules de poudres aient préalablement adsorbé de l'oxygène avant l'opération de frittage.

Sur les diffractogrammes de l'échantillon fritté à  $1100^\circ\text{C}$ , nous constatons l'apparition des pics correspondant à ceux du fer uniquement. A  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ , l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), en faibles quantités réapparaît. De plus, nous constatons un léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles.

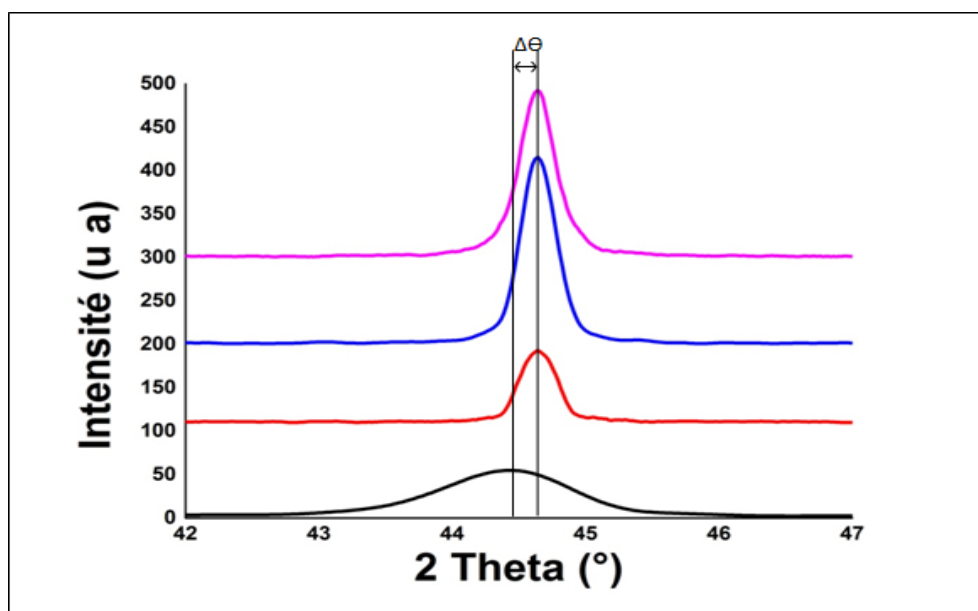
Pour bien observer ce décalage, on a fait une superposition de tous les spectres de diffraction pour les différentes températures de frittage, les résultats obtenus sont illustré dans la figure IV.12.



**Figure IV.12** : Superposition des diffractogrammes du mélange Fe-20%Cr en fonction des températures de frittage.

Sur la figure ci-dessous on constate un petit décalage des pics vers la droite (vers les grands angles) pour les différentes températures de frittage, aussi on voit clairement l'augmentation de l'intensité des pics diffractant suivi d'un rétrécissement des ces raies de diffraction en fonction de la température de frittage qui est en augmentation, on peut expliquer cette augmentation dans l'intensité par l'augmentation de la taille des cristallites sous l'effet de la température.

A fin de mieux observer le décalage des pics de diffraction vers les grands angles, nous avons représenté sur la figure IV.13, l'agrandissement des raies correspondant aux pics (110) du fer.



**Figure IV.13 :** Evolution du pic de diffraction le plus intense (110) du fer du mélange Fe-20%Cr broyé 50 non fritté et fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C.

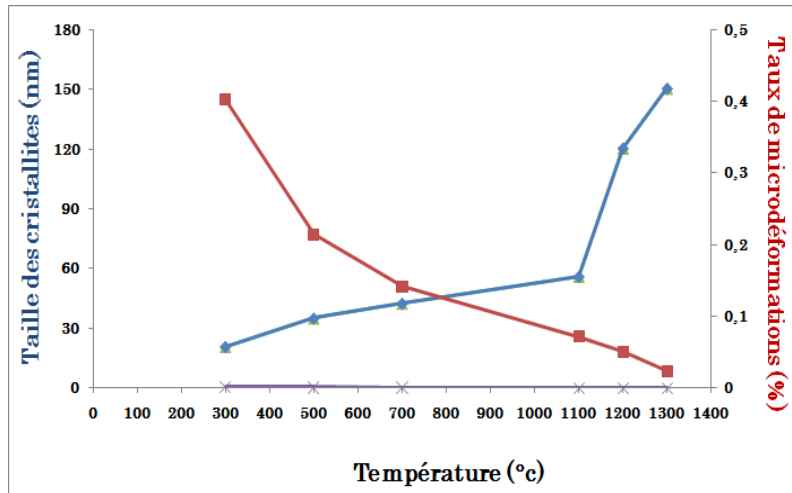
Cette figure nous permet de voir clairement le décalage vers les grands angles pour les pics (110) du fer, ceci peut être expliqué par l'échappement des atomes de chrome du réseau de fer par l'effet de la température qui augmente (non fritté, fritté à 1100°C, 1200°C, 1300°C). Cet échappement provoque une diminution du paramètre de maille de fer et une augmentation de l'angle thêta ( $\theta^\circ$ ), suivi d'une augmentation de l'intensité des pics et une diminution de l'élargissement des raies en fonction de la température de frittage.

#### IV.3.1.1. Calcul de la taille des cristallites et le taux de microdéformations

Les valeurs moyennes des tailles des cristallites et le taux de microdéformations pour les différentes températures de frittage sont reportés dans le tableau IV.6

**Tableau IV.5.** Valeurs moyennes des tailles des cristallites et le taux de microdéformations pour les différentes températures de frittage.

Températures de frittages (°C)	300	500	700	1100	1200	1300
Taille des cristallites (nm)	20,43	34,75	42,23	55,81	120,42	150,57
Taux de microdéformations ( $\epsilon\%$ )	0,402	0,214	0,142	0,072	0,051	0,024



**Figure IV.14 :** Evolution de la taille des cristallites et le taux de microdéformations en fonction de la température de frittage.

Nous avons constaté à partir de la courbe ci-dessus que la taille des cristallites à augmentée lentement dans l'intervalle de températures de frittage [300°C jusqu'à 1100°C], elle à passée de 20,43 nm à 55,81nm, au-delà cette température (1100°C) la taille des cristallites à augmentées très rapidement puisqu'elle à passée de 55,81 nm à 150,57 nm. Ceci peut être expliqué 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.

A 300°C de frittage, nous constatons une diminution rapides du taux de microdéformation jusqu'à 700°C de frittage, au-delà de cette température, la diminution du taux de microdéformations devient un peu plus lente.

## **Conclusion générale.**

# Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, notre travail consiste à étudier l'influence de la durée du broyage sur l'évolution structurale et microstructurale des poudres nanostructurées Fe-20%Cr élaborées par broyage à haute énergie. Cette opération de broyage a été réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire de type MiniMill2 pour différentes durées de broyage allant de 1h à 50h.

Pour étudier l'évolution structurale des poudres broyées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et traité les diffractogrammes obtenus au moyen du logiciel High Score. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires pour observer l'aspect morphologique des poudres broyées.

Les résultats de notre travail montrent un décalage des pics de diffraction du Fe vers les petits angles. Ce qui, après calculs en utilisant HighScore, s'explique par l'augmentation du paramètre de maille de fer qui passe de 2,867Å (Fe non broyé) à 2,905Å après un broyage du mélange pendant 50h. Ce qui traduit la formation d'une solution solide de chrome dans le fer ; ce qui est obtenu à partir de 6 h de broyage.

Aussi, 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 dans les domaines cohérentes de diffraction.

Pour suivre l'évolution de la taille moyenne des cristallites (en nm) et du taux de microdéformation ( $\epsilon$  en %) du mélange Fe20%Cr, nous avons effectué les calculs sur les diffractogrammes en utilisant la méthode de la largeur intégrale. Nous avons noté, d'une part, que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de la durée de broyage pour atteindre une valeur finale égale à 8,23nm pour 50h de broyage. D'autre part, le taux de microdéformations augmente pour atteindre une valeur finale de 1,063% pour 50h de broyage.

Les observations MEB nous ont permis de suivre l'évolution de l'aspect morphologique des particules en fonction de la durée de broyage. En effet une réduction de la taille des grains est observée au fur et à mesure que la durée du broyage augmente. Pour les courtes durées de broyage, les particules broyées présentent un aspect lamellaire, conséquence des phénomènes de déformations plastiques-fractures-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 ne nous permet pas de distinguer les lamelles alternées des deux éléments Fe et Cr. Le prolongement de la durée du broyage jusqu'à 50h provoque, en même temps, une considérable réduction de la taille des particules de Fe et Cr et, grâce à l'énergie de broyage, l'activation de l'interdiffusion des deux éléments pour former la

solution solide de Cr dans le Fe. Ainsi, les particules broyées pendant 50 h présentent un aspect plus homogène.

Les diffractogrammes des échantillons Fe-20%Cr broyés 50 h puis frittés à 300°C, 500°C, 700°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C ont permis de suivre l'évolution de l'intensité des pics de diffraction et de leurs largeurs. Les calculs ont montré que la taille des cristallites augmente légèrement après frittage tandis que le taux de microdéformations diminue au fur et à mesure que la température de frittage augmente.