

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد-الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

**Etudes structurale et microstructurale d'un alliage
nanostructuré binaire Fe-Zn élaboré par mécanosynthèse**

Présenté par :
Mlle Beddiaf Imane

Dirigé par :
Dr Hamdi Salah

Jury de soutenance :

Dr DEBOUB Salima	Présidente	MCB	Université - El Tarf
Dr Hamdi Salah	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf
Dr BOUTARFA Hayette	Examineur	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu 'ALLAH' le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur *Dr Hamdi Salah*. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Je remercie aussi tous les membres de jury pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant mon parcours pour réaliser ce modeste travail,

Je profite de la chance pour remercier chaleureusement mes chers parents pour tous leurs encouragements tous le long de mon cursus, un grand merci pour toutes les membres de la famille, mes frères et mes sœurs et pour tous ceux qui m'encouragé pour leur soutient moral qu'ils m'ont offert.

Enfin, j'exprime tous mon profond remerciement à tous mes amies et le groupe physique des matériaux et toute personne qui m'ont aidé de près ou loin à la réalisation de ce travail.

Enfin pour nous avoir fait la caractérisation structurale, et microstructurale de nos échantillons par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld Un très grand MERCI à mon professeur Dr HAFS Ali Enseignant chercheur au département de physique-Faculté des Sciences-UCBET

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *A mes chers parents, qui aucun **BEDDIAF** ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

- *A mes frères **Saif, Ilyas, Badreddine** et mes sœurs **Yousra, Hana**, qui m'ont soutenu dans les mauvais et bons moments, a toute la famille **BEDDIAF** et **SOLTANI***

- *A Tous mes ami(e)s en particulier ; **Amina, Manel**,*

- *Un professeur d'école primaire très respecté **BEDDIAF FATMA***

- *Tous ceux qui me sont cher(e)s*

- *Tous mes enseignants*

- *Tous mes camarades et collègues d'études.*

Sommaire

REMERCIEMENTS

DEDICACES

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé-Summary-ملخص

SOMMAIRE

Introduction..... 1

Chapitre I : les nanomatériaux

I.1 Introduction générale.....2

I.2 Historique des nanomatériaux.....2

I.3 Définition des nanomatériaux.....3

I.4 Classification des nanomatériaux selon la taille.....4

I.4.1 Les nano-objets.....5

I.4.2 Les matériaux nanostructurés.....5

I.5 Classification des nanomatériaux selon la dimension.....5

I.5.1. Nanomatériaux de dimension 0.....5

I.5.2 Nanomatériaux de dimension 15

I.5.3Nanomatériaux de dimension2.....5

I.5.4Nanomatériaux de dimension 3.....7

I.6.Domains d'application des nanomatériaux.....8

I-7Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité8

I.8 Comparaison entre les matériaux nanostructurés et les matériaux classiques9

I.8.1 Fabrication des nanomatériaux.....10

I.8.2 Les différentes techniques d'élaboration des nanomatériaux11

I.9 La mécano-synthèse13

I.9.1 Principe de la mécano-synthèse13

I.9.2 Les broyeurs13

I.9.2.1 Attriteur.....13

I.9.2.2 Broyeur horizontal.....13

I.9.2.3 Broyeur vibratoire 1D	14.
I.9.2.4 Broyeur planétaire	14
I.9.2.5 Broyeur vibratoire 3D	14
I.9.3 Mécanisme de l'affinement de la taille des particules	15
I.9.3.1 Etat initial	16
I.9.3.2 Etats transitoires	16
I.9.3.3 Etat stationnaire	16
I.10 Conclusion du chapitre	16

Chapitre II : Bibliographie sur le système Fe-Zn

II.1 Introduction	17
II.2 Le fer (Fe)	17
II.2.1 Généralités.....	17
II.2.2 Propriétés du fer	17
II.3 Le Zinc (Zn)	18
II.3.1 Généralités sur le Zn.....	19
II.3.2 Propriétés du zinc	19.
II.3.3 Les alliages du Zinc	19
II.4 L'alliage Binaire Fe-Zn	20
II.4.1 Introduction sur le diagramme d'équilibre Fe-Zn	20
II.4.2 Historique du diagramme Fe-Zn	20
II.4.3 Présentation du système Fe-Zn-Diagramme d'équilibre.....	21
II.4.4 Les composés Intermetalliques Fe-Zn	22

Chapitre III : Matériau et Techniques Expérimentales

Procédure expérimentale

Introduction.....	24
III.1.Elaboration des échantillons.....	24
II.1.1Caractéristiques des réactifs de départ.....	24
III.1.2 Préparation et Pesée des poudres.....	24
III.1.2.1 Boite à gants	24

III.1.2.2 Le principe de fonctionnement d'une boîte à gants	24
III.1.3 Broyage.....	25
III.2 Techniques de caractérisation des échantillons	26
III.2.1 Définition de la diffraction des rayons X.....	27
III.2.1.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX).....	27
III.2.1.2 Principe de diffraction des rayons X.....	27
III.2.1.3 Calcul des paramètres cristallins.....	28
III.2.1.4 Calcul de la taille des grains	29
II-9. Conclusion du chapitre.....	30

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Introduction	31
IV.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	31
IV.1.1.Détermination du paramètre cristallin.....	38
IV.1.2 Etude microstructurales.....	40
IV.2.Conclusion du chapitre.....	41
Conclusions générales.....	42
Références Bibliographiques	44

Listes des figures

Figure	Titre	page
1	Les nanomatériaux	3
2	Classification des nanomatériaux selon l'ISO	4
3	. Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage	5
4	Nanotubes de carbone multiparois observé en Microscopie électronique à balayage	5
5	Catégories de matériaux nanostructurés définies dans la présente Spécification technique.	6
6	Représentation des différentes dimensions de la gamme (1-100nm) des nanomatériaux.	6
7	Application des nanomatériaux	9
8	Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés. Procédés de fabrication des nanomatériaux	10
9	méthode de synthèse de nanomatériaux	12
10	: Les différents types de broyeurs	14
11	Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage	15
12	Diagramme d'équilibre du Fer pur	18
13	Diagramme de phases du système Fe-Zn	22
14	Coin riche en zinc du diagramme de phases binaire Fe-Zn	23
15	Boîte à gants du LRPCM-UCBET	25
16	balance OHAUS traveler	25
17	a : un broyeur vibratoire b : système de réglage des paramètres	26
18	Diffractomètre Bruker D8 Advance eco	27
19	Diffraction des rayons X par une structure cristalline	28
20	Illustration d'un pic de DRX.	29
21	Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du Fe ₉₀ Zn ₁₀ en fonction du temps de broyage.	32
22	Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage	33
23	Les ajustements de Rietveld des spectres du mélange de poudres Fe ₉₀ Zn ₁₀ avant broyage, réalisé à l'aide du logiciel MAUD.	35
24	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe ₉₀ Zn ₁₀ après 1, 3, 6, 12 et 24 h de broyage.	38
25	Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage	39
26	Evolutions de (a) tailles moyennes des grains, $\langle D \rangle$ (nm) et (b) des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) des mélanges de poudres Fe ₉₀ Zn ₁₀ en fonction du temps de broyage	41

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
I.1	Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	8
I.2	synthétise les trois principaux procédés de fabrication des nanomatériaux	12
II.1	Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn	23
III.1	Caractéristiques des poudres de départ.	24
IV.1	Paramètres cristallins des poudres Fe-Zn broyés à des différentes durées	39

Etudes structurale et microstructurale d'un alliage nanostructuré binaire Fe-Zn élaboré par mécanosynthèse

Résumé :

Cette étude porte sur l'élaboration d'un alliage nanostructuré binaire Fe₉₀Zn₁₀ en utilisant un broyeur planétaire de haute énergie "RETSCH PM 400" pendant des temps variables de broyage allant de 0 à 24 heures. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'influence de temps de broyage (0, 1, 3, 6, 12, 24h) sur la structure cristalline de l'alliage et sur les caractéristiques microstructurales des poudres obtenues. Pour atteindre cet objectif, la diffraction des rayons X est employée, et l'analyse est réalisée à l'aide d'un programme de raffinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. Cette étude permettra de mieux comprendre comment le temps de broyage affectent la structure de l'alliage, ce qui est essentiel pour la conception et la fabrication de matériaux métalliques aux propriétés spécifiques souhaitées.

Mots clés : Poudres nanostructurées Fe₉₀Zn₁₀ ; Structure ; Microstructure ; DRX;Rietveld.

Summary:

This study focuses on the development of a binary nanostructured alloy Fe₉₀Zn₁₀ using a high-energy planetary mill "RETSCH PM 400" for variable grinding times ranging from 0 to 24 hours. The main objective of this study is to evaluate the influence of grinding times (0, 1, 3, 6, 12, 24h) on the crystal structure of the alloy and on the microstructural characteristics of the powders obtained. To achieve this goal, X-ray diffraction is employed, and the analysis is carried out using a structural refinement program (MAUD) based on the Rietveld method. This study will provide a better understanding of how grinding time affects alloy structure, which is essential for the design and manufacturing of metallic materials with specific desired properties.

Keywords: Fe₉₀Zn₁₀ nanostructured powders; Structure; Microstructure; XRD; Rietveld.

ملخص :

تركز هذه الدراسة على تطوير سبيكة ثنائية البنية نانوية Fe₉₀Zn₁₀ باستخدام مطحنة كوكبية عالية الطاقة "RETSCH PM 400" لأوقات طحن متغيرة تتراوح من 0 إلى 24 ساعة. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم تأثير أوقات الطحن (0، 1، 3، 6، 12، 24 ساعة) على التركيب البلوري للسبيكة وعلى خصائص البنية المجهرية للمساحيق التي تم الحصول عليها. ولتحقيق هذا الهدف، تم استخدام حيود الأشعة السينية، وتم إجراء التحليل باستخدام برنامج التحسين الهيكلي (MAUD) استناداً إلى طريقة ريتفيلد. ستوفر هذه الدراسة فهماً أفضل لكيفية تأثير وقت الطحن على بنية السبائك، وهو أمر ضروري لتصميم وتصنيع المواد المعدنية ذات الخصائص المرغوبة المحددة. الكلمات المفتاحية: مساحيق ذات بنية نانوية Fe₉₀Zn₁₀؛ بناء ؛ البنية المجهرية. XRD ؛ ريتفيلد.

Introduction Générale

Dans le cadre de notre étude au Laboratoire de recherche en physico-chimie des matériaux de l'université Chadli Bendjedid d'El Tarf sur les alliages binaires et ternaires à base de fer, l'idée d'obtenir des informations sur les équilibres des phases à l'intérieur du système Fe-Zn est apparue nécessaire et ainsi s'est traduite par la suite en un thème de master 2.

Cette étude a commencé par une recherche bibliographique sur le système binaire Fe-Zn. Cette investigation de la littérature a montré une évolution surprenante du diagramme au cours du temps et ceci, malgré son utilisation intensive et sa très grande importance dans les problèmes de galvanisation.

Sa forme définitive fut fixée par KUBASCHEWSKI [29] en 1982. C'est sur ce diagramme, actuellement accepté que nous nous appuyerons dans notre étude.

Les données thermodynamiques relatives aux différentes phases du système Fe-Zn ne sont pas inexistantes, mais elles sont souvent éparses, contradictoires et surtout en désaccord avec le diagramme. En particulier, elles ne permettent pas de rendre compte des températures de disparition des différents composés définis.

Pour des contraintes liées au temps court de réalisation de ce travail d'une part, et à l'arrêt du VSM pour raison de panne afin d'étudier les propriétés magnétiques d'autre part, l'étude de l'effet d'incursion du zinc dans le fer sur les propriétés magnétiques n'a pas pu être faite.

Le travail réalisé consiste à proposer, à partir des résultats de la littérature et de nos propres essais, une description de toutes les phases du système fer-zinc, qui soit compatible avec le diagramme tel qu'il est actuellement accepté.

Le plan proposé est donc le suivant :

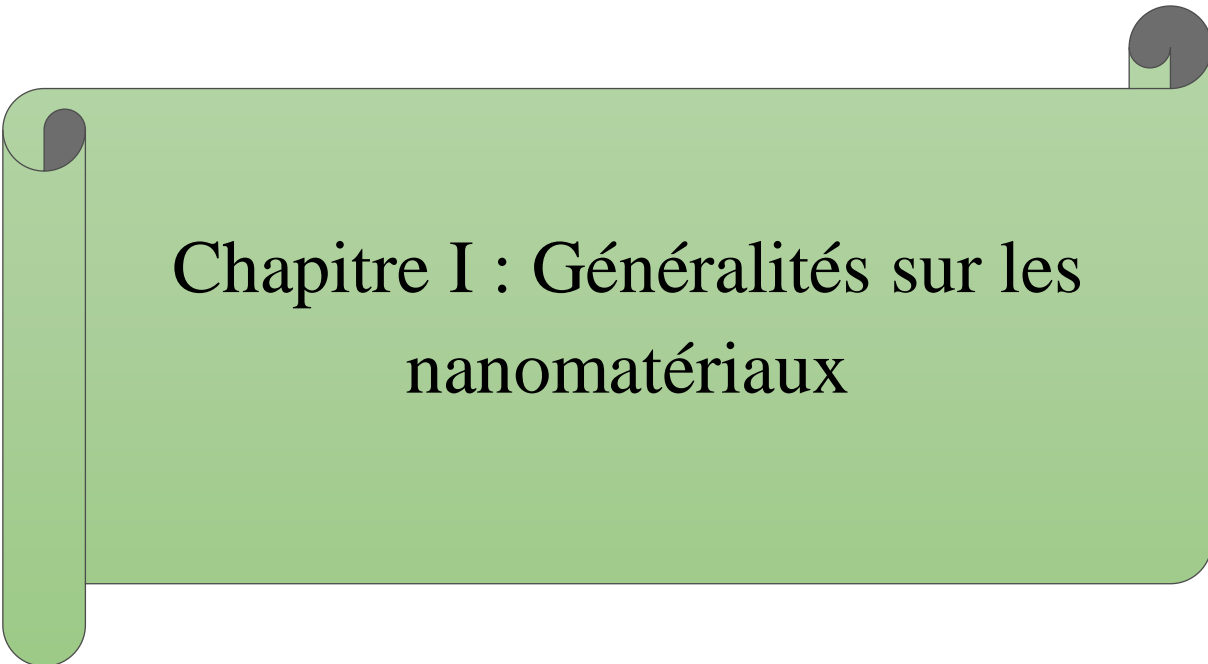
Chapitre 1 : Généralités sur les nanomatériaux

Chapitre II : Bibliographie sur le système Fe-Zn

Chapitre III : Matériau et techniques d'élaboration et de caractérisation de l'alliage Fe₉₀Zn₁₀.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Chapitre V : Conclusions générales et perspectives



Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux

I.1 Introduction générale

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'unité de référence du nano monde est le nanomètre (noté en abrégé nm).

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est-à-dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

I.2 Historique des nanomatériaux

Les nanomatériaux existaient dans la nature bien avant que les scientifiques ne puissent même les imaginer. L'histoire de la science des nanotechnologies et des nanomatériaux est cependant relativement récente.

Pour manipuler la matière à une si petite échelle, il a fallu combiner les connaissances de nombreux domaines, tels que la physique, la chimie, la biologie et les sciences des matériaux.

Depuis longtemps, les scientifiques rêvaient de manipuler les atomes.

1959 : Le physicien Richard Feynman évoque le domaine de l'infiniment petit et envisage un aspect de la physique « dans lequel peu de choses ont été faites, et dans lequel beaucoup reste à faire », il déclare : “Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome “. [1]

1970 : Les travaux de J-M Lehn utilisaient deux ou plusieurs espèces chimiques pour comprendre ou construire des édifices de taille nanométrique. [2]

1974 : Première utilisation du terme nanotechnologie : Le Japonais N Taniguchi crée le terme « nanotechnologie » pour fabriquer et utiliser des structures d'une dimension de l'ordre du nanomètre. [3]

1981 : Invention du microscope à effet tunnel (STM) par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, pour déterminer la forme des atomes et permet également d'observer les atomes sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices. [4]

1989 : Première manipulation de la matière à l'échelle atomique, à l'aide du microscope à effet tunnel, Donald Eigler parvient à déplacer 35 atomes de xénon pour dessiner les initiales d'IBM (International Business Machine) sur une surface de nickel. [5]

1998 : Découverte d'un rotor moléculaire ; le laboratoire de recherche d'IBM à Zurich a permis d'observer pour la première fois une seule et même molécule en rotation, ouvrant la voie à la conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du nanomètre. [6]

1999 : Construction d'un nano moteur de moins de 100nm. [7]

2004 : Premier rapport gouvernemental britannique sur les nanosciences et les nanotechnologies, vise à lancer le débat public sur les nano, leurs opportunités et leur incertitude. [8]

2006 : Inauguration du pôle Minatec .C'est le plus grand pôle européen consacré aux applications des micros et nanotechnologies. [9]

I.3 Définition des nanomatériaux

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ».Un nanomatériau est un matériau naturel ; formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentant une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1nm et 100nm. [10]

Selon la norme ISO TS _80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est –à-dire comprise approximativement entre 1et 100nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, et qui présente la particularité d'avoir des caractéristiques différentes par rapport au même matériau à l'échelle macro. [11]

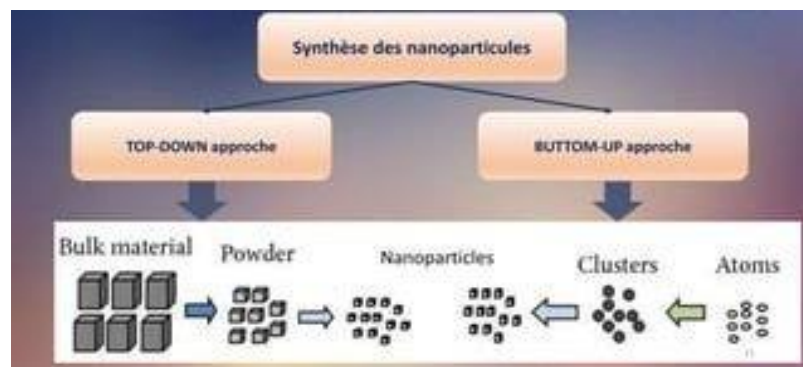


Figure 1 : les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués d'un ou plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. La notion de nanomatériaux a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés. [12]

I.4 Classification des nanomatériaux selon la taille

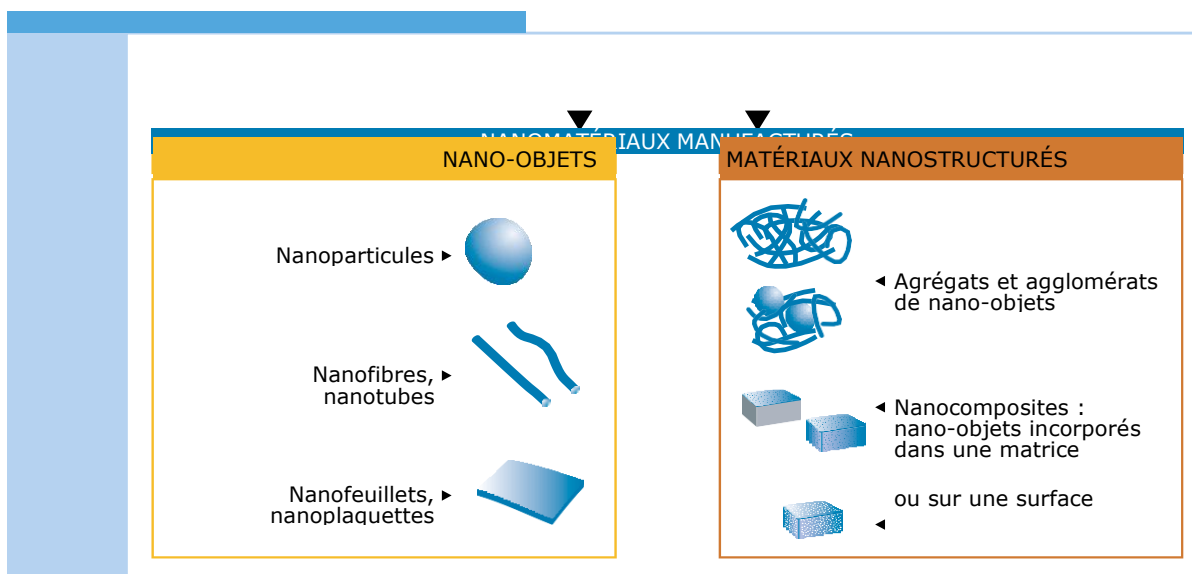
Plusieurs organismes et instances comme : La Commission Européenne (CE), l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), le Comité Scientifique des Produits de Consommation (CCSPC), etc. ont formulé plusieurs définitions du terme « nanomatériau » qui ont été reprises dans certaines réglementations et législations sectorielles.

L'ISO fut le premier organisme international à établir en 2008 une définition, dans un document référencé TS 27687 et actualisé depuis (renommé TS 80004-1). Ainsi, selon l'ISO, un nanomatériau est « un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, ou qui possède une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique ».

Deux grandes familles de nanomatériaux sont ainsi distinguées (**figure 2**) :

I.4.1. Les nano-objets : qui sont des « matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique ». Parmi les nano-objets, trois catégories sont discernées :

- **Les nanoparticules**, qui désignent des « nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique » (**figure 3**) ;
- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments, nanotiges ou nanobâtonnets**, qui se rapportent à des « nano-objets dont deux dimensions externes similaires sont à l'échelle nanométrique et dont la troisième dimension est significativement supérieure » (**figure 4**) ;
- **les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes**, qui définissent des « nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et dont les deux autres dimensions sont significativement plus grandes ».



▲ Figure 2. Classification des nanomatériaux selon l'ISO

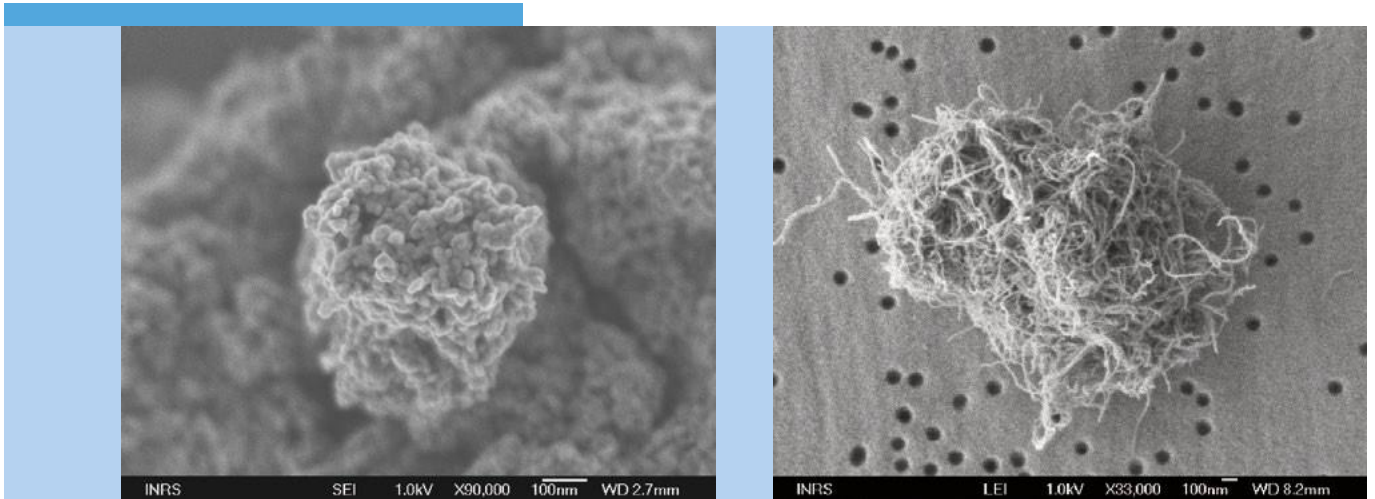


Figure 3. Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage

Figure 4. Nanotubes de carbone

multiparois observé en Microscopie électronique à balayage

I.4.2. Les matériaux nanostructurés : qui sont des « matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique ». Parmi les matériaux nanostructurés, plusieurs sous-familles sont proposées : les poudres nanostructurées, les nanocomposites, les nanomousses solides, les matériaux nanoporeux et les nanodispersions fluides.

- ✓ **Poudre nanostructurée :** Une poudre nanostructurée est une poudre composée d'agglomérats nanostructurés ou d'agrégats nanostructurés ou d'autres particules de matériaux nanostructurés.
- ✓ **Les nanocomposites :** Un nanocomposite est un solide composé d'un mélange de deux ou plusieurs matériaux de phases distinctes, dont une ou plusieurs sont des nanophases (les nano-objets incorporés dans une autre phase constituent une nanophase).
- ✓ **Les nanomousses solides :** Une nanomousse solide est une matrice solide remplie d'une seconde phase, gazeuse, ce qui produit généralement un matériau de masse volumique bien plus faible, comprenant une matrice nanostructurée
- ✓ **Les Matériaux nanoporeux :** Un matériau nanoporeux est un matériau solide contenant des nanopores; Un nanopore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut contenir un gaz ou un liquide.
Quand les nanopores sont reliés entre eux, ils peuvent assurer un transport à travers le matériau (perméabilité).
- ✓ **Nanodispersion fluide :** Une nanodispersion fluide est un matériau hétérogène dans lequel des nano-objets ou une nanophase sont dispersés dans une phase fluide continue de composition différente.

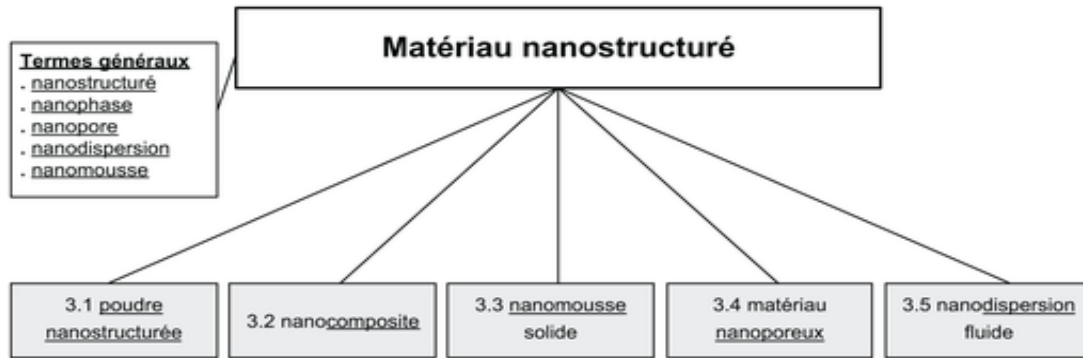


Figure 5 : Catégories de matériaux nanostructurés définies dans la présente Spécification technique.

I.5 Classification des nanomatériaux selon la dimension

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes (voir Figure 5) [13] :

- **I.5.1 Les matériaux de dimension 0 :** Ce sont des matériaux inférieurs à 100nm, constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques
- **I.5.2 les matériaux de dimension 1 :** Ce sont des matériaux inférieurs à 100nm, de taille dans deux directions et qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes
- **I.5.3 les matériaux de dimension 2 :** élaborés en forme de couche ultrafine (couches minces, nanoplaques) par dépôts d'agrégats ou d'atomes ,inférieurs à 100nm dans le sens de l'épaisseur

I.5.3 les matériaux de dimension 3 : qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

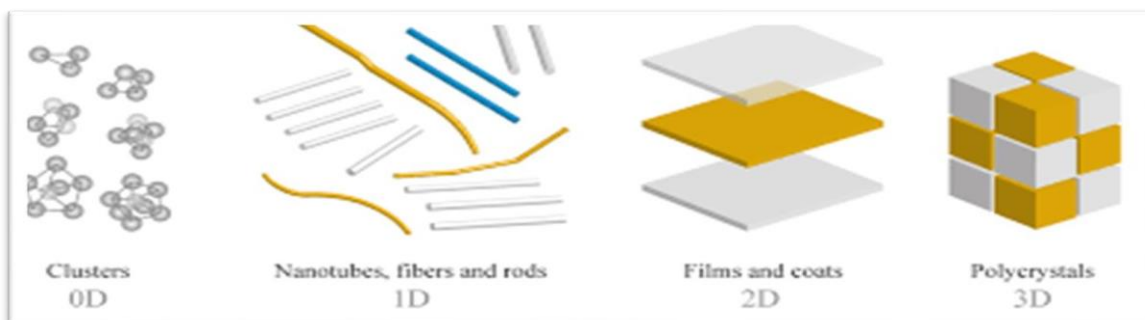


Figure 6 : Représentation des différentes dimensions de la gamme (1-100nm) des nanomatériaux. [13]

- Les nanostructures de dimension 0

En dimension 0, ce sont les agrégats d'atomes ou des nanoparticules isolées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules de petites tailles contenant des atomes ou molécules.

L'étude de leurs propriétés chimique et physique permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Ils fournissent de ce fait un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases. [14]

- Les nanostructures de dimension 1

Les systèmes à une dimension regroupent les nanofils et les nanotubes. Les nanofils sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Les nanotubes de carbone par exemple sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité. [14]

- Les nanostructures de dimension 2

Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nano-blocs. La caractéristique principale de ces multicouches est la haute densité d'interface. Généralement, les multicouches possèdent des interfaces dont la nature et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. Notons aussi que la faible distance entre les interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnéto-résistance géante. [14]

- Les nanostructures de dimension 3

Pour des solides équiaxes nanostructurés. Gardant à l'esprit la fonction mécanique, les amas, les nanotubes interviendront comme renforts dans des matériaux qui possèdent en dehors de ceux-ci une microstructure classique. Il sera ici principalement question des fils et des solides équiaxes nanostructurés. Une classification supplémentaire intervient selon que les matériaux sont monophasés ou polyphasés. [14,15]

I.6. Domaines d'application des nanomatériaux

[Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des même matériaux à l'échelle micro-ou macroscopique, notamment en termes de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiée. Par exemple l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions nanométriques

Toutes les grands familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique (**figure 7**) [16]

Tab .I.1. Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [17]

SECTEURS D'ACTIVITE	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 antisalissure ; 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, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants..
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissure ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale..
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Energie	Cellules photovoltaïques 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 ultra pure 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 réparent d'eux-mêmes.

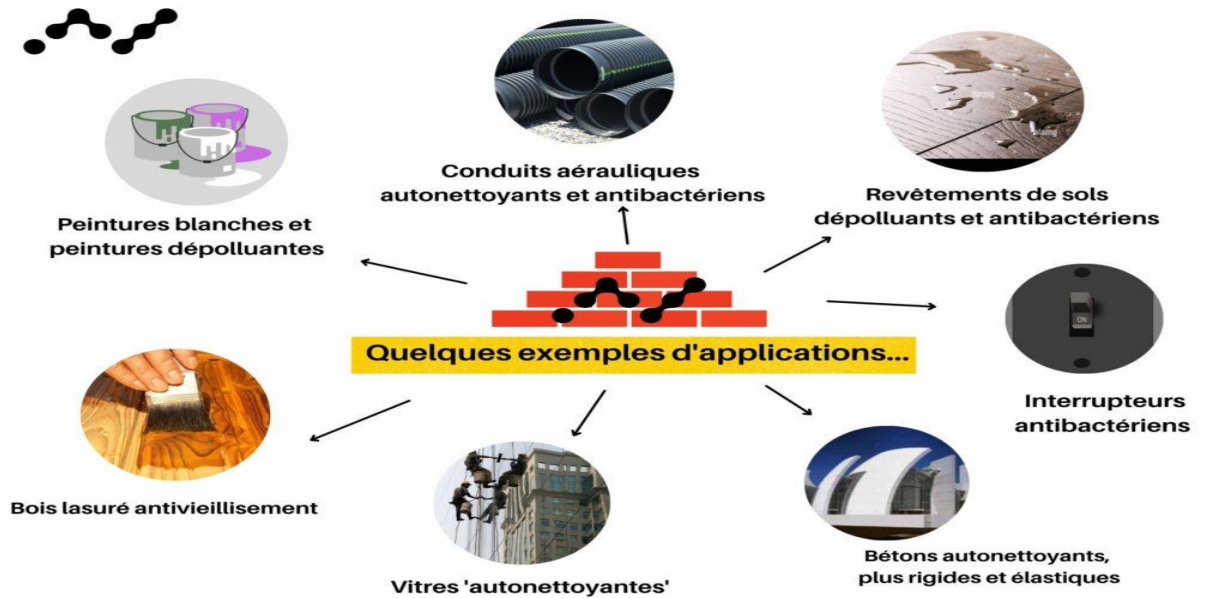


Figure 7 : Application des nanomatériaux

I.8 Comparaison entre les matériaux nanostructurés et les matériaux classiques [18]:

- La principale différence entre les nanomatériaux et les matériaux classiques est que les nanomatériaux ont leur taille dans la gamme de 1 à 100nm dans une dimension, alors que les matériaux classiques ont leur taille supérieure à 100 nm dans toutes les dimensions. [19]
- Un matériau classique doit avoir des propriétés physiques constantes quelle que soit sa taille, mais à l'échelle nanométrique ce n'est souvent pas le cas. Les nanoparticules présentent un certain nombre de propriétés particulières par rapport aux matériaux classiques.
- Les deux principales raisons pour lesquelles les matériaux à l'échelle nanométrique peuvent avoir des propriétés différentes sont l'augmentation de la surface relative et les nouveaux effets quantiques. Les nanomatériaux ont un rapport surface/volume beaucoup plus grand que leurs formes conventionnelles, ce qui peut conduire à une plus grande réactivité chimique et affecter leur résistance.

I.8.1 Fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « **ascendante** » (en anglais **bottom-up**) de la méthode dite « **descendante** » (**top-down**). **Figure 8**

- L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.
- L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des matériaux.

L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

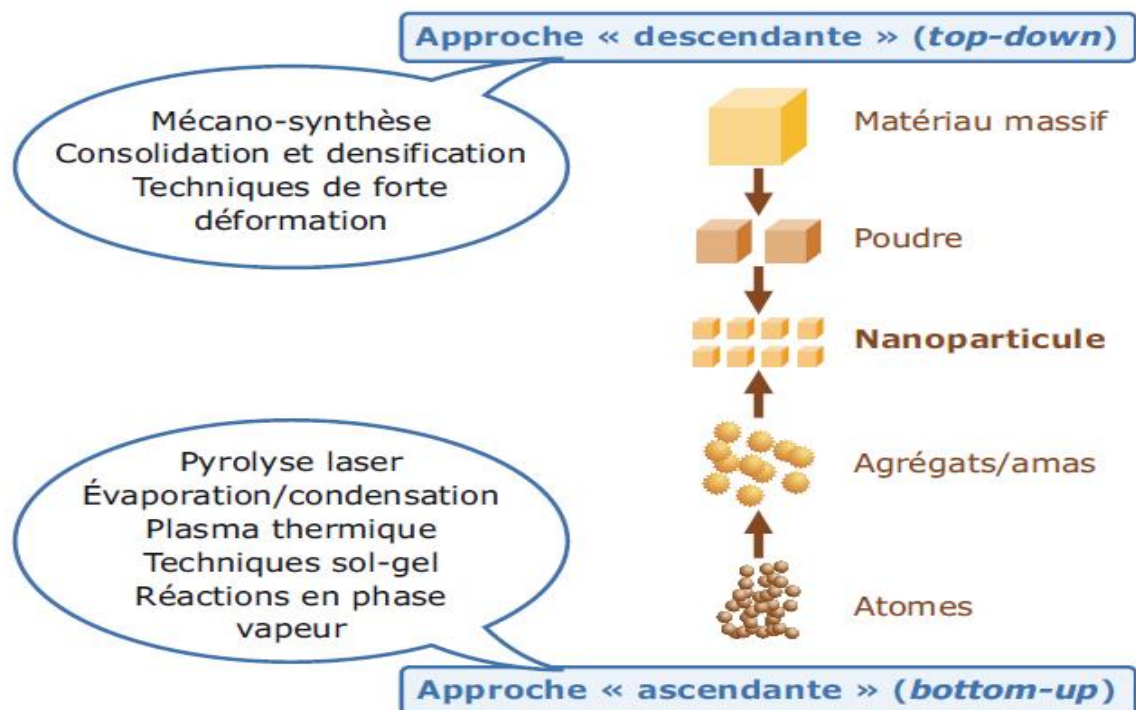


Figure 8 : Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés. Procédés de fabrication des nanomatériaux [20]

I.8.2 Les différentes techniques d'élaboration des nanomatériaux [20]

Les techniques de synthèse actuelles permettant la fabrication de matériaux nanocristallins sont classées en trois grandes catégories (**figure 9**) :

- **procédés par voie physique :**
 - l'évaporation/condensation,
 - l'ablation laser,
 - la décharge électrique,
 - les flammes de combustion,
 - la pyrolyse laser,
 - les micro-ondes,
 - l'irradiation ionique ou électronique,
 - la décomposition catalytique,
 - les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc. ;
- **procédés par voie chimique :**
 - les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
 - les réactions en milieu liquide : coprécipitation chimique, hydrolyse, etc.,
 - les réactions en milieu solide,
 - les fluides supercritiques avec réaction chimique,
 - les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc. ;
- **procédés par voie mécanique :**
 - le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
 - la consolidation et la densification,
 - les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.



Figure 9 : méthode de synthèse de nanomatériaux

Le Tab.I.2. suivant synthétise les trois principaux procédés de fabrication des nanomatériaux. [21]

Type de procédés	Definitions
<i>La voie physique</i>	<p>L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.</p> <p>L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.</p> <p>Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor, Deposition).</p>
<i>La voie chimique</i>	<p>Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> • les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition), • les réactions en milieu liquide, • les techniques sol-gel.
<i>Les méthodes mécaniques</i>	<p>Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> • <u>la mécano-synthèse</u>, technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice, • <u>les opérations de compactage et de frittage</u>, • <u>les techniques de forte déformation</u> (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nano-cristaux et nano-structures.

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de Mécano synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice.

I.9 La mécano-synthèse :

I.9.1 Principe de la mécano-synthèse :

Des sollicitations mécaniques permettent d'obtenir des phases cristallines métastables, par exemple des phases qui ne s'obtiennent à l'équilibre qu'à haute température et/ou sous forte pression, ou même des phases amorphes, à partir de phases cristallines stables à température et pression ambiantes. De telles transformations peuvent se produire au cours du broyage, encore appelé «mécano-synthèse». [22,23]

Ce procédé mécanique est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides de l'échelle d'une particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique tout en restant à l'état solide. Il se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie [22 ,23].

I.9.2 Les broyeurs :

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés en laboratoire comportent un (ou plusieurs) Conteneur(s) dans lequel (lesquels) sont placées de la poudre et des billes. Différents broyeurs sont schématisés sur la figure 1.5 et sont de type : attriteur, broyeur horizontal, broyeur planétaire, broyeur vibrant 1D ou 3D. [22,23]

Les caractéristiques de la charge introduite dans le conteneur (c'est-à-dire nombre, taille, densité des billes, quantité de poudre) varient selon les broyeurs qui sont mis en œuvre pour la solliciter. Les conteneurs sont agités vigoureusement, le plus souvent à la température ambiante pour donner aux billes des vitesses de quelques m/s et produire des chocs entre elles à des fréquences de chocs de quelques centaines de Hz.

On cite les différents types de broyeurs :

I.9.2.1 Attriteur :

Les billes sont mises en mouvement par rotation de l'arbre central sur lequel sont fixés des bras secondaires. Le cylindre est fixe. [22,23]

I.9.2.2 Broyeur horizontal :

Le cylindre est en rotation par rapport à son axe de symétrie horizontal. Par combinaison de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité, les billes s'élèvent puis retombent sur les particules de poudre. [22,23]

I.9.2.3 Broyeur vibratoire 1D :

L'enceinte est mise en mouvement oscillant vertical. Sous cette action, la bille (1kg de masse) s'élève puis retombe sur les particules de poudre. [22,23]

I.9.2.4 Broyeur planétaire :

Le plateau sur lequel sont fixés les conteneurs est mis en rotation pour parvenir à une accélération centrifuge pouvant atteindre les 30 à 50 g. Les conteneurs eux-mêmes sont mis en rotation de façon couplée ou découplée sur les broyeurs planétaires modernes. [22,23]

I.9.2.5 Broyeur vibratoire 3D :

Le principe reprend celui du broyeur vibratoire 1D, mais cette fois ci plus complexe puisqu'à 3 dimensions, les billes heurtent alors les parois latérales du conteneur (frottement et choc) ainsi que les bases et sommets du conteneur. [22,23]

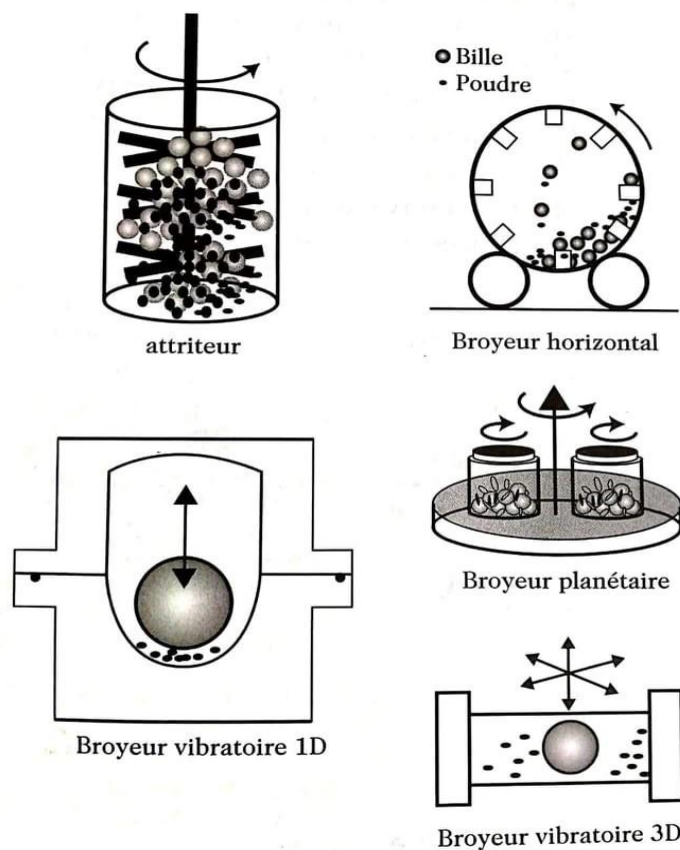


Figure 10 : Les différents types de broyeurs [22,23]

Les matériaux de broyage utilisés pour constituer les billes sont le plus fréquemment de l'acier (de type 100C6), mais dans certains cas l'utilisation d'autres matériaux comme le carbure de tungstène ou la zircone peut être rendue nécessaire pour augmenter l'énergie de choc, ou diminuer les effets de la contamination par abrasion. Le rapport de la masse de poudre à la masse des billes est compris généralement entre 1/5 et 1/50 pour les broyeurs de laboratoires. L'atmosphère de broyage est fréquemment l'argon (gaz neutre). Cependant, des broyages de types réactifs peuvent être réalisés en présence de l'ammoniac. [22,23]

I.9.3 Mécanisme de l'affinement de la taille des particules :

Comme le montre la figure 10, happées en vol entre billes et paroi du conteneur, des particules de poudres, qui forment transitoirement des petits agglomérats, sont fracturées, et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs provoquent un échange sans répit de matière entre particules au cours de la mécano-synthèse. Les éléments ainsi mélangés se combinent grâce aux cisaillements produits lors des chocs et à la diffusion. Afin d'assurer un mélange convenable des éléments initiaux broyés, un équilibre doit s'instaurer entre fracture et soudage. [22,23]

Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d'éléments ductiles A et B (voir la **figure 11**) subissent de très grandes déformations à des vitesses de l'ordre de 10^3 à 10^4s^{-1} . Les chocs répétés produisent alors une morphologie en lamelles alternées A et B, d'épaisseurs initiales de l'ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s'affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l'ordre du Nanomètre. [22,23]

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réarrangement en joints de grains à faible puis forte désorientation. [22,23]

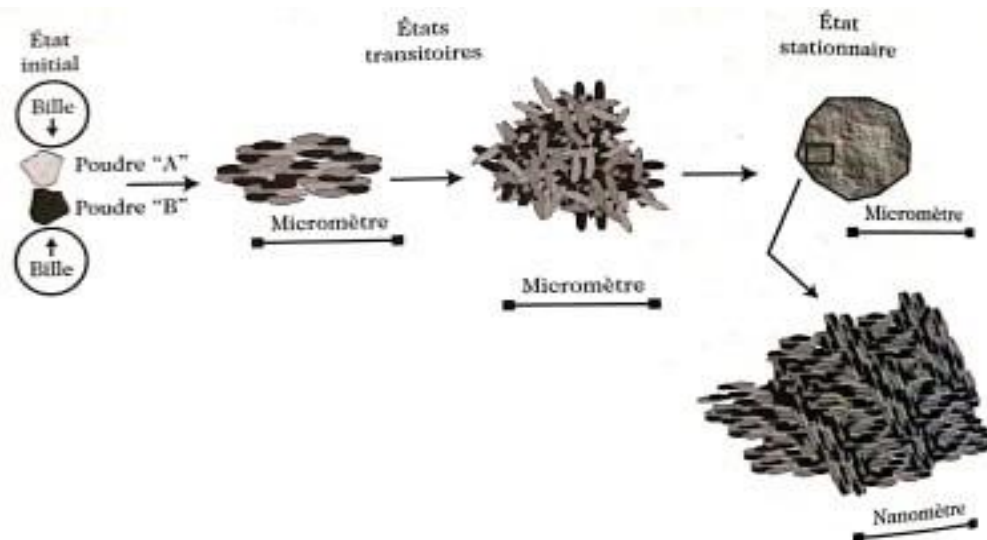


Figure 11 : Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage [22]

I.9.3.1 Etat initial :

Les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés. [22,23]

I.9.3.2 Etats transitoires :

Sous l'effet des chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux. [22,23]

I.9.3.3 Etat stationnaire :

En fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale «microstructure». [22,23]

I.10 Conclusion du chapitre :

Ce chapitre présente une brève synthèse bibliographique sur les nanomatériaux allant de la définition, suivie de la classification des nanomatériaux, puis leurs applications et enfin leur élaboration par différentes techniques.

Vue l'importance accordée à travers le monde à l'étude de ces matériaux les recherches sur les nanotechnologies suscitent des espoirs importants en raison des propriétés particulières de la matière à l'échelle nanométrique qui permettent d'envisager de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables.

C'est un grand défi scientifique à relever pour développer des applications nombreuses et considérables, mais de façon maîtrisée et contrôlée.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième quart.



Chapitre II : Bibliographie sur le système Fe-Zn

II.1 Introduction :

Nous avons jugé utile d'exposer dans ce chapitre quelques généralités sur l'alliage nanostructuré binaire Fe-Zn et de proposer quelques résultats de la littérature notamment une description de toutes les phases cristallographiques présentes et qui sont compatibles avec le diagramme d'équilibre de ce système Fe-Zn dans le but de bien exploiter ces résultats dans notre étude de cet alliage.

II.2 Le fer (Fe) :

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe. C'est un matériau métallique ferromagnétique, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur fait partie des éléments à l'origine des métaux de transition, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments additionnels modifie considérablement ses propriétés mécaniques. C'est le métal de base des aciers et des fontes. Il se trouve sous différentes formes de minerais dans la nature. Son abondance et ses propriétés remarquables font du fer l'un des éléments les plus utilisés dans l'industrie. [24,25]

II.2.1 Généralités [25]

- Symbole : Fe
- Numéro atomique : 26
- Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 14, 2
- Masse atomique : 55,845 u
- Isotopes les plus stables : ^{56}Fe stable avec 30 neutrons (91,72 %), ^{54}Fe avec une demi-vie de $3,1 \times 10^{22}$ années (5,845 %), ^{57}Fe stable avec 31 neutrons (2,2 %), ^{58}Fe stable avec 32 neutrons (0,28 %)
- Série : métaux de transition
- Groupe, période, bloc : 8, 4, d
- Densité : 7,874
- Point de fusion : 1.538 °C
- Point d'ébullition : 2.861 °C

II.2.2 Propriétés du fer

Métal gris, le fer possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (**Figure 12**) (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Ce métal ferromagnétique possède une dureté entre 4 et 5 selon l'échelle de Mohs. On lui connaît trois oxydes : l'oxyde de fer(II) FeO (oxyde ferreux), l'oxyde de fer(III) Fe₂O₃ (oxyde ferrique) et l'oxyde de fer (II, III) Fe₃O₄ (**24,25**)

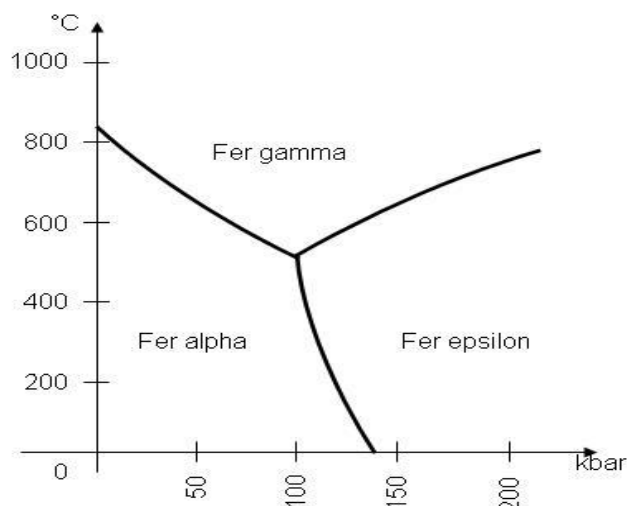


Figure 12 : Diagramme d'équilibre du Fer pur

dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire aux basses températures ou « à basse température », un solide cristallin de structure cubique centrée (fer α , structure appelée ferrite dans l'acier). Le fer α est fortement ferromagnétique .

Le fer β bêta est une structure cubique face centrée obtenue au-dessus du point de Curie, vers 770 °C ou 1 042 K. Le ferromagnétisme du fer α disparaît sans réarrangement atomique. Dès les hautes températures à pression ambiante, à partir de 912 °C, le fer α devient un fer cubique à faces centrées (fer γ , structure appelée austénite dans l'acier), la transformation implique une variation d'énergie interne d'environ 0,22 kcal/atome-gramme à 1 184 K. Le fer γ est paramagnétique ;

Au-delà de 1 394 °C ou 1 665 K, il redevient un minéral de maille cubique centrée (fer δ) ; cette transformation implique une variation d'énergie interne d'environ 0,27 kcal/atome-gramme ;

La transformation en fer ϵ (structure hexagonale compacte) se produit à température ambiante à 130 kilobars.

Le corps pur fond à 1 538 °C avec une chaleur latente de fusion qui est de l'ordre de 3,7 kcal/atome-gramme.

II.3 Le Zinc (Zn) :

Le Zinc est un élément du groupe 12 et de la période 4, c'est le troisième métal de transition le plus élaboré par l'Homme (après le fer et le cuivre), c'est un métal brillant bleu-gris, fragile et cassant à température ambiante. Sa texture cristalline est nette, le cristal a une maille hexagonale compacte, sa densité avoisine 7,14. Le réseau hexagonal est souvent allongé, ce qui confère au corps simple des propriétés anisotropes.

Le zinc est surtout connu pour sa bonne tenue à la corrosion, est de ce fait surtout utilisé pour la galvanisation et en tant qu'élément d'addition dans les bronzes et laitons.

[26,27]

II.3.1 Généralités sur le Zn [28]

- Symbole : Zn
- Numéro atomique : 30
- Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 18, 2
- Masse atomique : 65,409 u
- Isotopes les plus stables : ^{64}Zn , avec une demi-vie supérieure à 4,3 milliards de milliards d'années (48,2 %), ^{66}Zn stable avec 36 neutrons (28 %), ^{68}Zn stable avec 38 neutrons (19 %), ^{67}Zn stable avec 37 neutrons (4,1 %), ^{70}Zn avec une demi-vie supérieure à 13 millions de milliards d'années (0,6 %)
- Série : non-métaux
- Groupe, période, bloc : 12, 4, d
- Densité : 7,13
- Point de fusion : 419,527 °C
- Point d'ébullition : 907 °C

II.3.2 Propriétés du zinc

Le zinc pur se présente sous la forme d'un métal bleu-gris. Il est capable de se combiner avec l'oxygène et autres non-métaux. L'action des acides dilués sur le zinc dégage du dihydrogène. Son état d'oxydation est +2. Avec différents éléments ambiants, la surface du zinc réagit et forme une patine qui ternit son éclat mais qui est adhérente et protectrice

On connaît trois allotropes du zinc : le zinc α , stable à basse pression aux températures inférieures à 175 °C, le zinc β stable entre 175 °C et 300 °C, et le zinc γ stable aux plus fortes températures.

Le métal est dur et assez peu tenace, fragile et cassant à température ordinaire. Le métal est cassant à froid.

Il n'est ductile, malléable et laminable qu'entre 105 °C et 130 °C, voire 150 °C. Dans ces domaines contrôlés de température, le laminage en feuille mince s'opère facilement. Dans la pratique, la densité d'un morceau de zinc obtenu après fusion avoisine 6,8 et elle peut s'élever par martelage jusqu'à 7,2 (zinc écroui, martelé à chaud), valeur légèrement supérieure à la densité normale. Mais au-delà de 200 °C, la matière zinc redevient cassante et il est alors aisé vers 250 °C de la pulvériser dans un mortier. [26,28]

II.3.3 Les alliages du Zinc :

Il existe des alliages importants, comme les laitons ou le cuivre jaune principalement à base de cuivre et de zinc, le tombac, les maillechorts ZnCuNi, le virenium à base de cuivre, nickel et zinc, le bronze doré ou ormolu à base de cuivre, zinc et étain, le zical à base d'aluminium et de zinc, le prestal $\text{Zn}_{0.78}\text{Al}_{0.22}$ très résistant,

Certains alliages sont conçus pour le moulage sous pression, par exemple dans l'industrie automobile. Les alliages de cuivre, d'argent, d'étain et de cadmium sont employés pour certaines brasures, ainsi le $\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_{0.30}\text{Ag}_{0.20}\text{Cd}_{0.05}$ fond vers 615 °C ou l' $\text{Ag}_{0.35}\text{Cu}_{0.26}\text{Ag}_{0.22}\text{Cd}_{0.18}$ à 607 °C. [26]

II.4 L'alliage Binaire Fe-Zn :

II.4.1 Introduction sur le diagramme d'équilibre Fe-Zn :

Le diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Zn a connu une évolution surprenante au cours du temps et ceci, malgré son utilisation intensive et sa très grande importance dans les problèmes de galvanisation.

Ce n'est en effet que vers 1982 que sa forme définitive fut fixée par KUBASCHEWSKI [29]. Ce diagramme de phases Fe-Zn est souvent contradictoire et en désaccord avec les données thermodynamiques relatives aux différentes phases du système Fe-Zn qui sont souvent éparpillées et ne permettent pas de rendre compte des températures de disparition des différents composés définis.

Le but est de trouver une description thermodynamique de toutes les phases du système fer-zinc, qui soit compatible avec le diagramme tel qu'il est actuellement accepté.

II.4.2 Historique du diagramme Fe-Zn :

Urban Tchissambot rapporte dans son manuscrit de thèse de doctorat intitulé « Description thermodynamique du système Fer-Zinc » [30] : que le diagramme des phases du système Fe-Zn a fait l'objet de présentations diverses au fil des années et, même en 1987, il ne semble pas encore définitif. Les seules grandeurs solidement établies sont d'ordre structural, mais du point de vue thermodynamique, très peu de données sont connues.

En 1936, HANSEN [31] proposa un diagramme constitué de trois phases : η (zinc pur), δ de formule FeZn_7 (11.5% Fe at.) dont le point de transformation péritectique est à 647°C et enfin Γ de composition comprise entre Fe_3Zn et $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (19.3 - 22.6% Fe at.) et dont la température de fusion non congruente est de 765°C.

La même année, TRUESDALE et al. [32] publient des résultats sur le liquidus du système Fe-Zn, annoncent des points péritectiques à 672 et 782°C, un eutectique à 419.4°C pour 0.021% Fe (at) et montrèrent que la solubilité du fer dans le zinc solide est très faible et inférieure à 0.01% Fe (at).

La méthode utilisée pour la détermination de la position de ce liquidus est l'analyse thermique simple et avec trois alliages (9.2, 12.6 et 22.6% Fe at.).

Les travaux de SCHRAMM [33] confirment l'existence des phases précédemment découvertes : δ (7.3 à 13.2% Fe at.), Γ (22.6 - 30.2% Fe at.), puis mettent en évidence une nouvelle phase ζ (7.0- 7.2% Fe at.) .

L'année suivante SCHRAMM [34,35] proposa une légère modification en introduisant une variété δ à haute température, phase dont l'existence n'a pas été confirmée par la suite. Tous ces résultats ont été confirmés par des recherches en microscopie, des mesures en analyse thermique différentielle puis par diffraction des rayons X.

En 1961, les travaux de STADELMAIER [36] sont venus préciser ceux de SCHRAMM.

Rien de nouveau n'apparut pour modifier ce diagramme quand, en 1970 BCIHLER et al. [37] par

la méthode basée sur la diffusion donnèrent les compositions des phases Γ , δ_1 , et ζ . Ils utilisèrent la microscopie et des mesures de microdureté pour caractériser ces phases. L'intervalle de composition donné est pour ζ : 5.7 - 7.8 ; δ_{IP} : 8.8- 10 ; δ_{IK} : 12.4 - 13.4 et pour Γ : 22.9 - 32% at. Fe. Ils séparèrent donc la phase δ en deux phases baptisées δ_{IP} et δ_{IK} . La même année, HORSTMANN [38] présente un nouveau diagramme ne différant pas de celui de SCHRAMM que par la forme de la boucle γ .

En 1972, GHONIEM [39] sépare également δ en δ_{IP} et δ_{IK} sur la base d'analyse par microscopie, d'analyse différentielle et de mesures de microdureté.

Il utilisa les mêmes données que BUHLER et al. mais ne retrouva pas la phase δ à haute température signalée par SCHRAMM. GHONIEM confirme par diffraction des rayons X l'identité des phases δ_{IP} et δ_{IK} .

En 1974, BASTIN et al. [40] proposèrent un diagramme avec une nouvelle phase Γ_1 , située entre les phases Γ et δ_1 et dont le domaine de composition à 380°C s'étend de 18.5 - 23.5% Fe at. La température de disparition de cette phase est proche de 550°C. Pour BASTIN et al., les limites de la phase Γ aux températures de 400 et 600 °C sont respectivement 24 et 22% Fe at.

Ces mêmes auteurs [41] en 1976 présentent le même diagramme mais avec quelques modifications sur les domaines de composition. Quelques points sont précisés par FERRIER [42] en 1978.

Enfin, en 1982, O. KUBASCHEWSKI [29] sur la base d'une analyse critique des travaux antérieurs, présente un diagramme sinon définitif, du moins largement accepté. Il est constitué de deux phases Γ (appelées Γ_1 et Γ_2), une seule phase δ et une phase ζ . Trois de ces phases (Γ_1, δ, ζ) ont une fusion non congruente, la quatrième (Γ_2) se décomposant en $\Gamma_1 + \delta$.

Dans le diagramme de KUBASCHEWSKI, la boucle γ ne présente pas de minimum, mais il s'agit de la partie du diagramme pour laquelle les arguments expérimentaux sont les plus faibles.

II.4.3 Présentation du système Fe-Zn-Diagramme d'équilibre :

Le diagramme binaire Fe-Zn, (**Fig.13**) a connu de nombreuses modifications depuis sa première version en 1938 [43]. Cependant aujourd'hui, la référence reste le diagramme binaire proposé par Kubaschewski en 1982 [29] et sa partie riche en zinc (**Fig. 13**), les composés intermétalliques Fe-Zn y sont au nombre de 4 : Γ_1 , Γ_2 , δ , et ζ avec une teneur en zinc croissante. Les caractéristiques de chacun de ces intermétalliques sont énoncées dans le **Tab. II.1**. Quant à la phase zinc liquide, elle peut accepter une limite de solubilité en fer jusqu'à 0,035 % en masse à 460°C. [45]

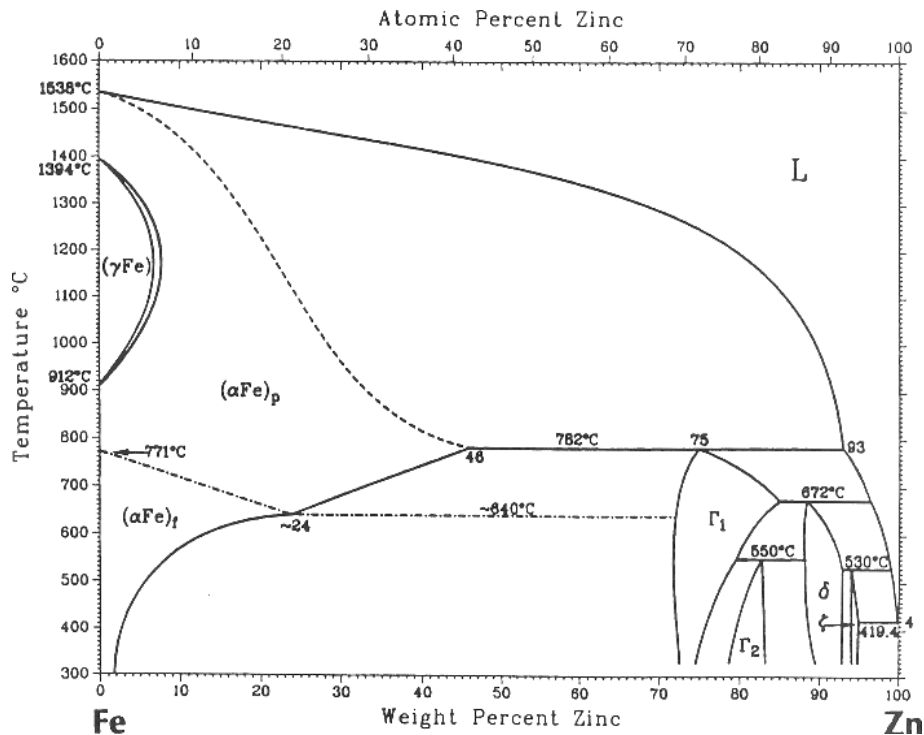


Fig. 13: Diagramme de phases du système Fe-Zn [44].

II.4.4 Les composés Intermetalliques Fe-Zn

Dans le manuscrit de thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille [45], il est bien mentionné que les composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 , tous deux non stœchiométriques, forment chacun une couche très fine et sont généralement regroupés en une seule et même couche Γ . Celle-ci était d'ailleurs considérée comme unique, et ce n'est qu'en 1974 que Bastin et al [46] mirent en évidence les deux composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 séparés par un domaine biphasé.

La structure cristallographique de la phase Γ_1 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) est cubique centrée et a une composition en fer variant entre 23,5 et 28 masse % à 450°C. Elle est issue de la réaction péritectique à 782°C entre le fer α et le liquide.

La phase Γ_2 , ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$), possède quant à elle, une structure cubique à face centrée et une composition en fer comprise entre 17 et 19,5 masse % à 450°C. Cette phase est le résultat d'une réaction péritectoïde entre les phases Γ_1 et δ à $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Γ_2 est, en outre, la phase dont la dureté est la plus élevée.

La phase solide δ (FeZn_{10}), également non stœchiométrique avec une composition en fer variant entre 7 et 12 masse %, possède une structure hexagonale. Cette phase se forme à partir d'une réaction péritectique entre le fer α et le liquide à 665°C. Auparavant cette phase était séparée en deux morphologies : δ_k compact, côté fer, qui se forme pour des temps d'immersion de l'ordre de 4 heures et pour une température de 553°C, et δ_p palissade, côté zinc. Toutefois, en raison d'une similitude dans leur structure cristallographique [47], ces deux morphologies font aujourd'hui référence à une seule et

même phase δ . Ainsi, pour des temps d'immersion courts, une seule morphologie de la phase δ est observée.

Enfin, ζ (FeZn_{13}) contient approximativement 5 à 6 masse % en fer, et se forme à partir de la réaction péritectique entre la phase δ et le zinc liquide à $530 \pm 10^\circ\text{C}$. Dans un revêtement de galvanisation, en l'absence d'aluminium, ζ se forme entre les phases δ et η (**Figure 13**).

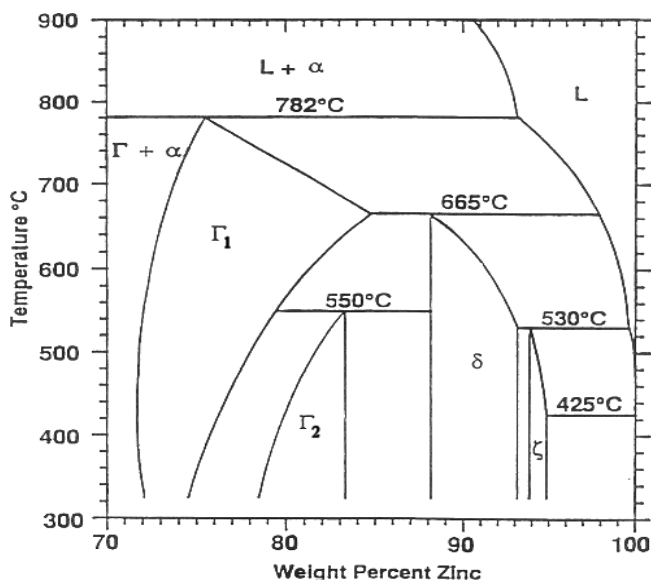
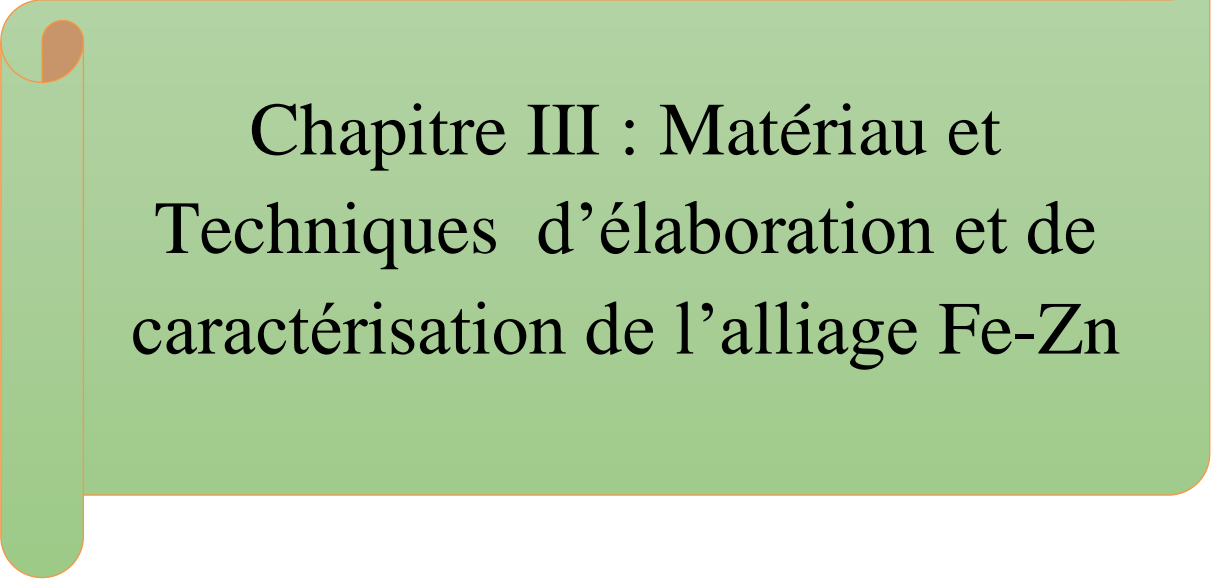


Figure. 14 : Coin riche en zinc du diagramme de phases binaire Fe-Zn [44]

Les compositions, les structures ainsi que les duretés des différentes phases Fe-Zn sont regroupées dans le tableau Tab. II.1

Phase Fe-Zn	Symbole	Structure	Formule stoichiométrique	Fe (wt%) à 450 °C	Dureté (HV)
Fer	α	CC	Fe	95	150
Gamma	Γ_1	CC	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	23,5-28	326-496
	Γ_2	CFC	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	17-19.5	505
Delta	δ	Hexagonal	FeZn_7	7-12	340
Zêta	ζ	Monoclinique	FeZn_{13}	5-6	112
Eta	η	Hexagonal	Zn	< 0,03	70

Tab. II.1 : Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn [48]



Chapitre III : Matériau et
Techniques d'élaboration et de
caractérisation de l'alliage Fe-Zn

Chapitre III

Procédure expérimentale

Introduction

Ce chapitre concerne la description du protocole expérimental choisi pour l'élaboration des composés $Fe_{90}Zn_{10}$ et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la bonne compréhension des phénomènes de changement des propriétés structurales, morphologique et mécaniques dues aux conditions d'élaboration.

III.1. Elaboration des échantillons

III.1.1 Caractéristiques des réactifs de départ

Les poudres de Fe, Zn de pureté 99,8 %, ont été utilisées pour l'élaboration comme matière première. Les caractéristiques des poudres utilisées sont illustrées dans le tableau III.1.

élément	Taille des particules	Pureté %	Forme	Référence et caractéristique
Fe	<45 μ m	99,8	Poudre	ALDRICH CHEMICALCOMPAN, CO.USA.
Zn	<45 μ m	99,8	Poudre	ALDRICH CHEMICALCOMPAN,CO.USA.

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres de départ.

III.1.2 Préparation et Pesée des poudres

III.1.2.1 Boite à gants

Une boîte à gants est une enceinte qui permet des manipulations dans une atmosphère particulière. Des gants montant jusqu'aux épaules, fixé à une des parois, permettent d'accéder à l'intérieur sans que le confinement cesse. L'utilisateur place ses mains dans les gants et voit alors ses manipulations à travers la paroi transparente. [49]

III.1.2.2 Le principe de fonctionnement d'une boîte à gants :

Les poudres de Fe et Zn ont été introduits à l'intérieur d'une boîte à gants avec plusieurs autres outils tels que les jarres, lingettes, verrerie, balance, cuillère, etc (**Figure 15**). Puis on effectue pendant une demi-heure une 1^{ère} opération de dégagement de maximum d'humidité.

La deuxième opération consiste à créer le vide à l'intérieur de la boîte ce qui se traduit par le gonflement des gants, suivie d'une introduction de l'azote après avoir arrêté le vide. Par la suite, les gants se dégonflent ce qui va nous permettre d'entamer le travail de pesée des poudres selon une stœchiométrie bien précise et ensuite introduire les poudres dans les jarres à billes et les fermer.



Figure 15 : Boite à gants du LRPCM-UCBET

La masse de chaque échantillon du composé $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ a été prise pour 3 g de mélange homogène de poudres de Fer et de Zinc.

La pesée des poudres a été effectuée à l'intérieur de la boîte à gants sous atmosphère contrôlée selon la stœchiométrie précédente avec une précision de 10^{-4}g en utilisant une balance électronique de type OHAUS traveler (**figure 16**).

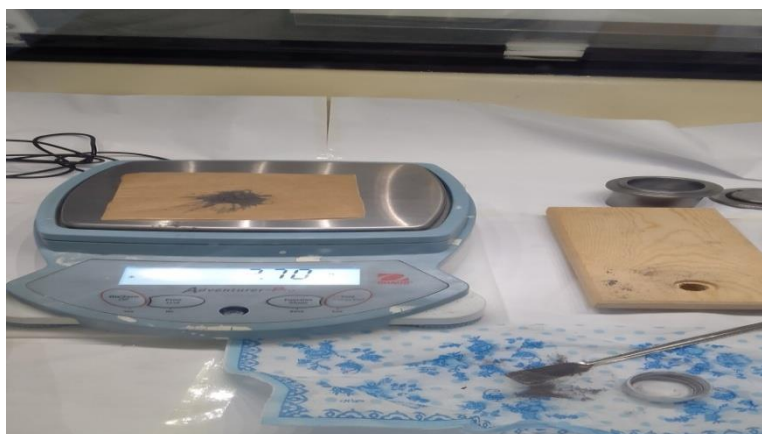


Figure 16 : balance OHAUS traveler

III.1.3 Broyage

Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique. Ce processus a été décrit comme étant une succession de phénomène de fracture et de ressoudage répétitifs responsables du produit final qui se présente sous forme de poudres constituées de particules micrométriques à grains

nanométriques. L'effet de la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et la proportion importante de défauts induits au sein des poudres broyées confèrent à ces dernières des propriétés physico-chimiques originales. [58]

Les poudres ont été broyées et homogénéisées en utilisant un broyeur vibratoire planétaire à billes PM 400 Retsch avec un mouvement de vibration à haute fréquence, doté de 4 stations de broyage et acceptant des bols de broyage d'un volume nominal de 12 ml à 500 ml. La vitesse de rotation élevée de 30 à 400 tr/min ainsi que le très grand diamètre de 300 mm de la roue solaire garantissent des finesses extrêmement grandes atteignant le sous micron. Il traite jusqu'à 4 échantillons simultanément, ce qui se traduit par un débit d'échantillons élevé. Son principe consiste à agiter la charge selon trois directions perpendiculaires. Cette opération est effectuée en alternance avec 01 h de broyage et 30 minutes de repos (**figure 17 a et b**).



Figure 17 a : un broyeur vibratoire paramètres



Figure 17 b : système de réglage des paramètres

Nos échantillons ont été préparés, pesés, et introduits dans des jarres à l'intérieur de la boîte à gants sous azote. Le rapport masse de billes sur masse de poudre est de 10 (10 :1). Le choix des billes et des jarres utilisées a été fait de façon à réduire le problème de contamination due aux chocs billes-poudre et poudre-parois de la jarre.

La mécanosynthèse a été réalisée dans le broyeur planétaire avec une rotation de 350 tr/mn. Afin d'éviter un chauffage excessif pendant le broyage, chaque 60mn de broyage a été suivie d'un arrêt de 30mn. Les temps de broyage choisis étaient de 0, 1, 3, 6, 12, et 24 heures.

III.2 Techniques de caractérisation des échantillons

Pour une meilleure caractérisation structurale de nos échantillons broyés à différents temps ($t=0h, 1h, 3h, 6h, 12h, \text{ et } 24h$), nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX).

III.2.1 Définition de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 Å et 10 Å. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de 1 Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques.

Quand un faisceau de rayons X tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau pénètre dans le matériau ; elle est, pour une part, transmise (si l'échantillon est suffisamment mince) et, pour l'autre part, absorbée. L'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident, dans des directions différentes de celles du faisceau incident. Ce dernier phénomène est à la base de la diffraction des rayons X par les cristaux. [50]

III.2.1.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, celles utilisées en diffraction cristalline ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière cristallisée. [51]

L'enregistrement des spectres, d'intensité I diffractées en fonction de 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de type (BRUKER - éco type D8 ADVANCE) (**figure 18**) opérant en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes:

- ❖ La source des rayons X est produite par une anticathode cuivre ($\lambda_{Cu_{K\alpha}}=1,541838 \text{ \AA}$). alimentée par un générateur tension - courant de 30 kV –20 mA.
- ❖ L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.
- ❖ Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 110° avec un pas de 0.02° .



Figure 18 : Diffractomètre Bruker D8 Advance eco

III.2.1.2 Principe de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par

broyage haute énergie. Cette technique permet de caractériser des matériaux monocristallins et poly cristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. La DRX consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ ; ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté, matérialisé par la(**figure 19**).

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [52] :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

où θ est l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X et d_{hkl} la distance inter réticulaire, avec $(h k l)$, les indices de Miller.

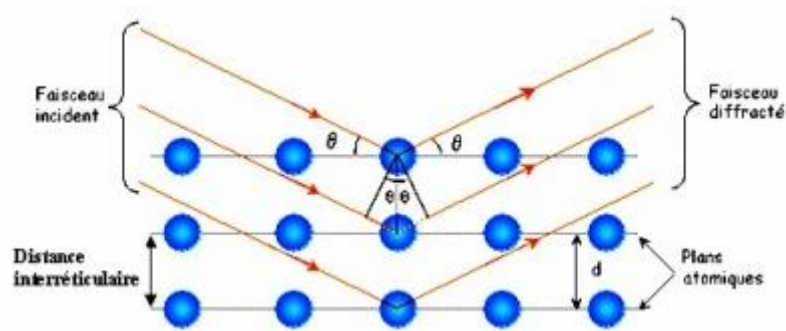


Figure 19 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline

III.2.1.3 Calcul des paramètres cristallins

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante[53]:

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

Où

a : est le paramètre de maille.

(hkl) : les indices de Miller pour le plan considéré.

La combinaison des équations III.1 et III.2 rend possible le calcul des paramètres de maille pour les deux systèmes :

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \implies a = \frac{n \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\theta} \quad (\text{III.3})$$

III.2.1.4 Calcul de la taille des grains

P. Scherrer est le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [54]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules [55,56].

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de l'intensité maximale et en utilisant, en première approximation, la formule de Scherrer qui s'écrit [57]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III.4})$$

D: taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

β : est la largeur à mi-hauteur.

La (figure 19) propose un exemple de pic de diffraction X.

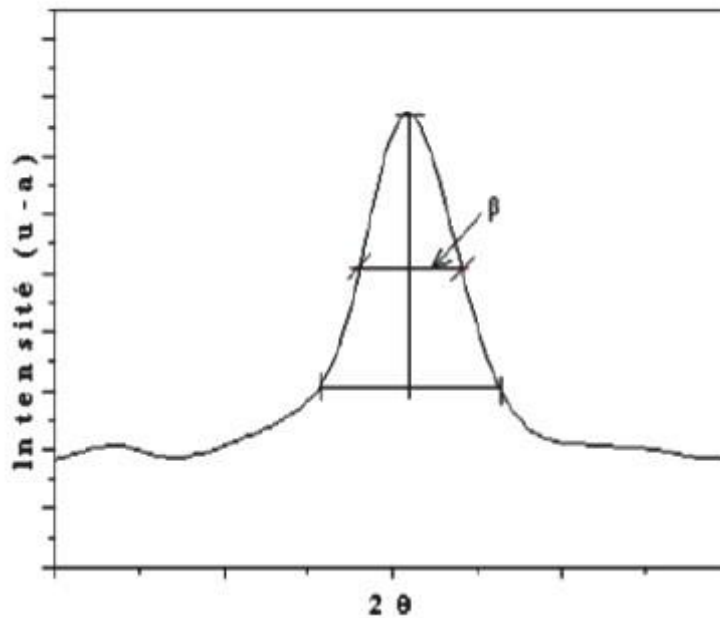


Figure 20 : Illustration d'un pic de DRX.

II-9. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes d'élaboration des échantillons nanostructurés $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ ainsi que le procédé utilisé pour la caractérisation structurale, et microstructurale de nos échantillons.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le quatrième chapitre.



Chapitre IV : Résultats et Discussion

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats des caractérisations structurale et microstructurale obtenues par la technique de diffraction des rayons X. Cette analyse a été réalisée à l'aide du logiciel MAUD, qui utilise la méthode de Rietveld pour ajuster précisément les profils des pics de diffraction des poudres de $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ produites par le processus de broyage mécanique à haute énergie, en fonction de la durée de broyage, t , (0-24h).

IV.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction obtenus nous ont fourni des informations cruciales pour suivre l'évolution de la formation de l'alliage $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$. Ces données sont présentées de manière détaillée dans la figure 19, qui montre les diagrammes de diffraction des rayons X du mélange de poudres $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ pour différents temps de broyage allant de 0 à 24 heures. Ces spectres ont permis de visualiser les changements progressifs dans la structure cristalline des échantillons en fonction de la durée du broyage.

À 0 heure, c'est-à-dire avant le début du processus de broyage, les diagrammes de diffraction révèlent la présence de tous les pics caractéristiques du fer et du zinc. Pour le fer, les pics observés correspondent aux indices (110), (200) et (211), indiquant une structure cubique centrée (cc). Ces pics sont bien définis et correspondent aux positions attendues pour le fer dans une structure cubique centrée. Simultanément, les pics caractéristiques du zinc sont également visibles. Les indices (111), (002) et (022) confirment la structure hexagonale compacte (hc) du zinc. Ces résultats initiaux montrent que, avant le broyage, les deux éléments existent sous leurs formes cristallines distinctes et bien définies.

L'indexation des pics de diffraction, une étape cruciale pour interpréter correctement les spectres, a été réalisée à l'aide du logiciel X'PertHighScore. Ce logiciel est doté d'une base de données complète contenant les cartes JCPDS des différents matériaux existants. Les cartes JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) sont des références internationalement reconnues pour l'identification des phases cristallines à partir des données de diffraction des rayons X. En utilisant cette base de données, nous avons pu

identifier avec précision les pics de diffraction et attribuer les positions correspondantes aux phases de fer et de zinc présentes dans nos échantillons.

Après 3 heures de broyage, nous avons observé que les diagrammes de diffraction des rayons X de tous les échantillons présentent des formes similaires. Toutefois, ils diffèrent par l'intensité des pics et leurs positions angulaires. De plus, à ce stade, nous avons constaté la disparition totale des pics de zinc pour tous les échantillons étudiés ainsi que la formation totale de la solution solide $\alpha\text{Fe}(\text{Zn})$ par substitution du zinc dans le réseau du fer.

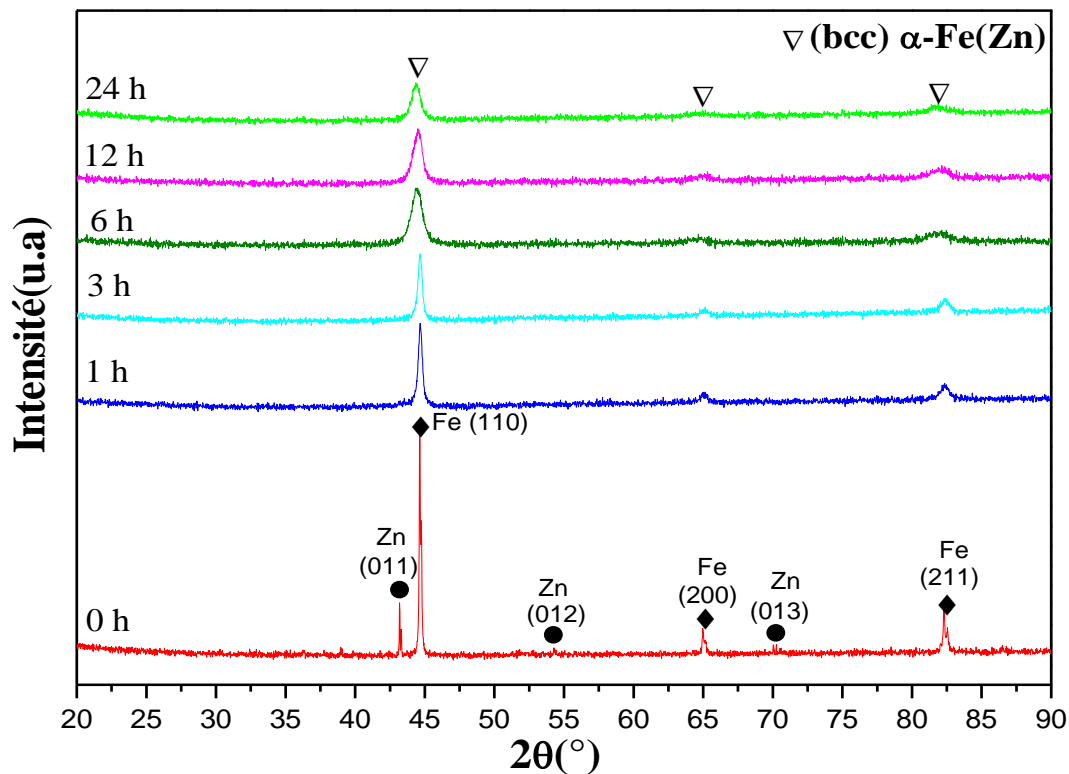


Figure 21 : Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ en fonction du temps de broyage.

La disparition totale des pics de zinc s'est manifestée par un déplacement vers les petits angles, comme le montre la figure 20. Ce décalage angulaire est clairement visible sur nos spectres de diffraction des rayons X et constitue une indication forte que les atomes de zinc se sont dissous dans le réseau cristallin du fer. En particulier, ces atomes de zinc ont intégré la structure cubique centrée (cc) du fer, ce qui a conduit à la formation de la solution solide $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ avec une structure cubique centrée.

La dissolution des atomes de zinc dans le réseau cristallin du fer et la formation de la solution solide $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ entraînent des modifications structurelles significatives. En effet, lorsque les atomes de zinc s'intègrent dans le réseau du fer, ils provoquent une

modification des distances interréticulaires, c'est-à-dire des distances entre les plans atomiques successifs du cristal. Cette incorporation modifie le paramètre du réseau cristallin, un phénomène qui se manifeste par le déplacement des pics de diffraction vers des angles plus petits, en raison du fait que le rayon atomique du zinc (0,134 nm) est plus grand que celui du fer (0,126 nm).

Le décalage angulaire des pics de diffraction observé dans nos spectres peut également être attribué aux contraintes internes, ou microdistorsions, de premier ordre qui sont induites par le processus de broyage. Ces contraintes internes résultent des forces mécaniques appliquées au matériau pendant le broyage. Elles se manifestent au niveau macroscopique par des modifications des distances interréticulaires, influençant ainsi le paramètre du réseau. En conséquence, les pics de diffraction se déplacent, ce qui est observable dans les spectres de diffraction des rayons X.

Selon Guittoum (2008) [60], les contraintes internes de premier ordre ont un impact significatif sur la structure cristalline des matériaux broyés. Elles modifient non seulement les distances interréticulaires mais peuvent aussi induire des défauts et des distorsions dans le réseau cristallin. Ces effets se traduisent par un déplacement des pics de diffraction, ce qui est un indicateur important des changements structurels survenus dans le matériau.

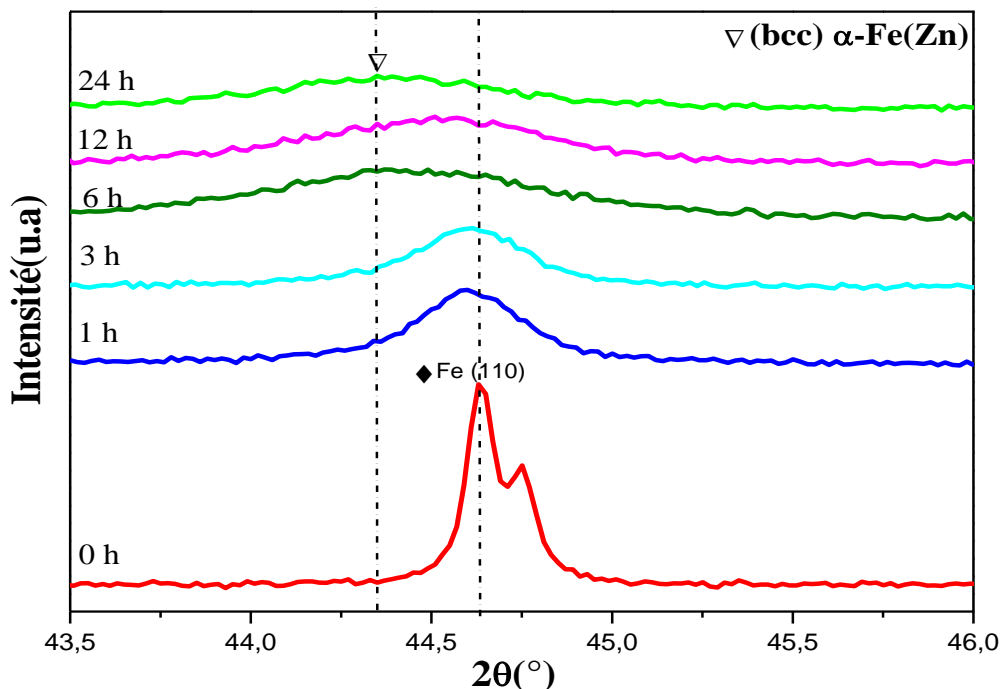


Figure 22 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion.

L'effet de taille est lié à la dimension réduite des cristallites. Lorsque la taille des cristallites diminue, les pics de diffraction s'élargissent. Cet élargissement des pics est dû à la finitude de la taille des cristallites, qui limite la cohérence de la diffraction.

L'effet de distorsion, quant à lui, est associé aux déformations du réseau cristallin. Ces déformations peuvent être causées par des contraintes internes ou des dislocations, qui perturbent l'ordre cristallin et conduisent à des variations dans les distances interréticulaires. Cela se traduit par un élargissement et un déplacement des pics de diffraction.

En combinant l'analyse de ces effets, il est possible d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques structurales et microstructurales des échantillons, telles que la taille des cristallites et le niveau des contraintes internes. Ces informations sont essentielles pour comprendre l'impact du processus de broyage sur les matériaux étudiés.

Le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre initiale (figure 21) montre les pics de diffraction de Bragg correspondant aux éléments purs : la phase α Fe de structure cc, de paramètre cristallin $a = 0,28664$ nm et de groupe d'espace Im-3m et la phase Zn de structure cc, de paramètre cristallin $a = 0,4930$ nm et de groupe d'espace Fm-3m.

Dans le système binaire Fe-Zn, une interface peut être créée lors du broyage mécanique à savoir : Fe/Zn, La réaction de formation de la solution solide peut se produire à l'interface Fe/Zn, qui exhibe une énergie de formation fortement négative son Enthalpie de formation de couple de diffusion est égale -13 kJ/mol.

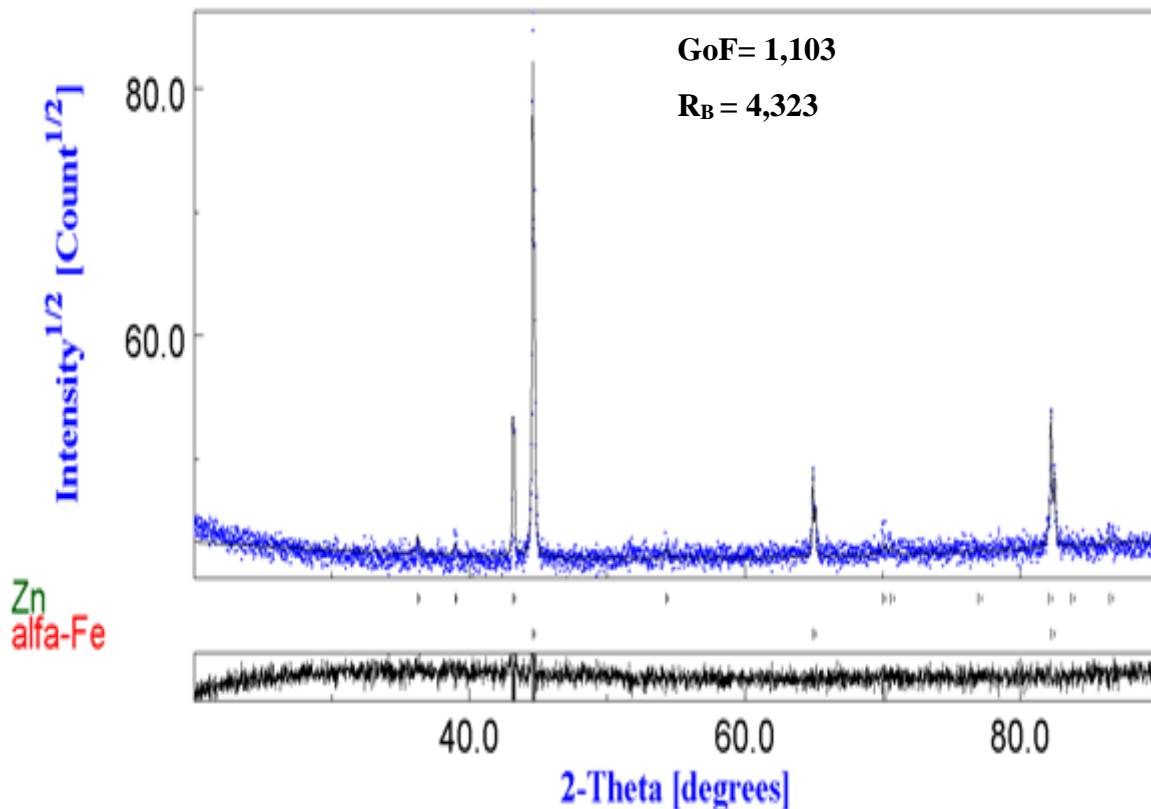
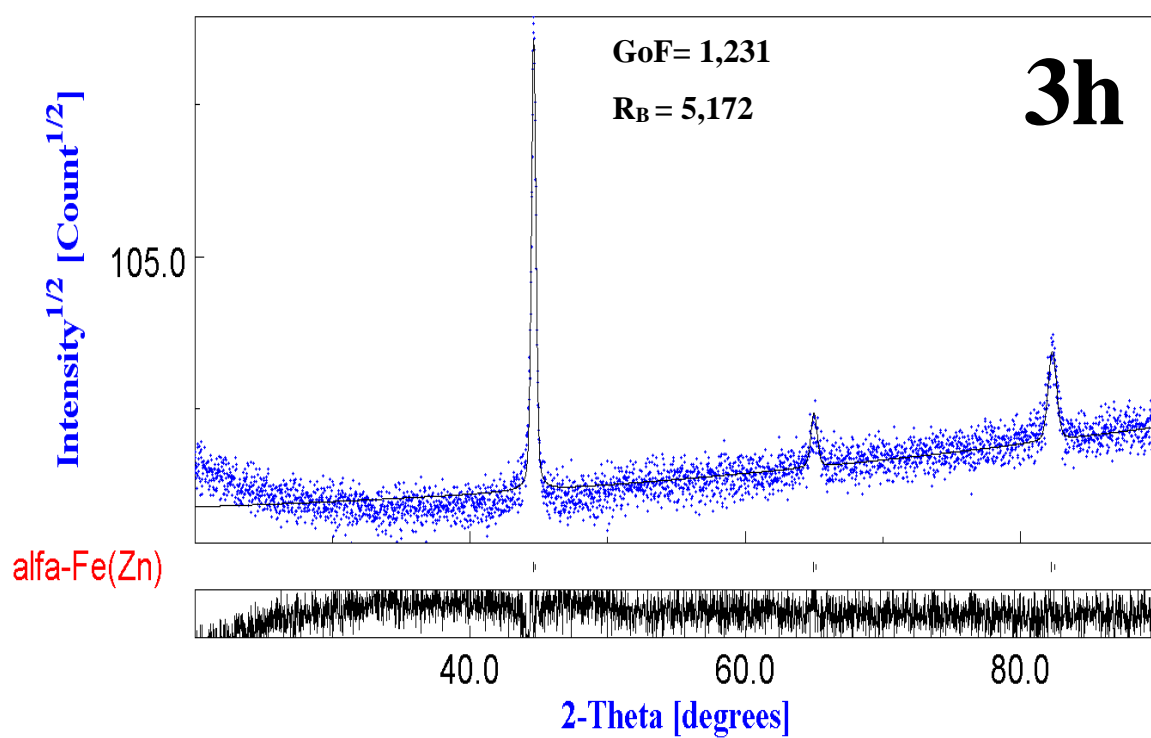
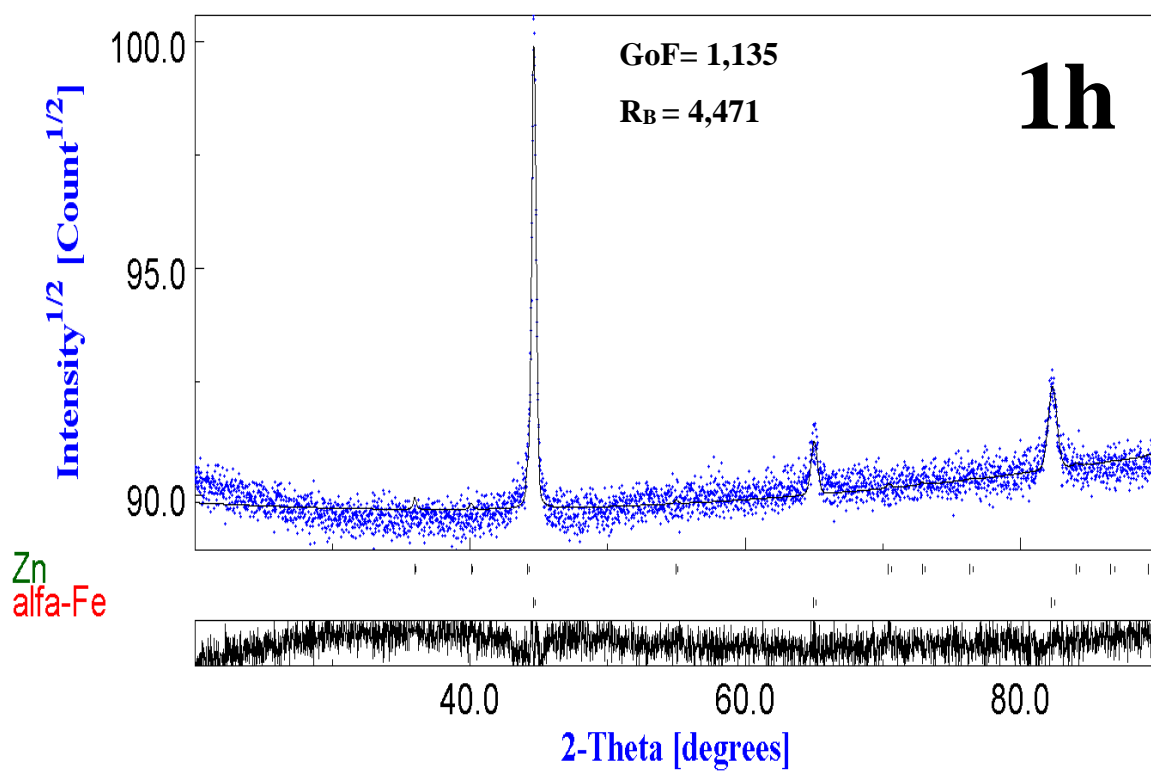
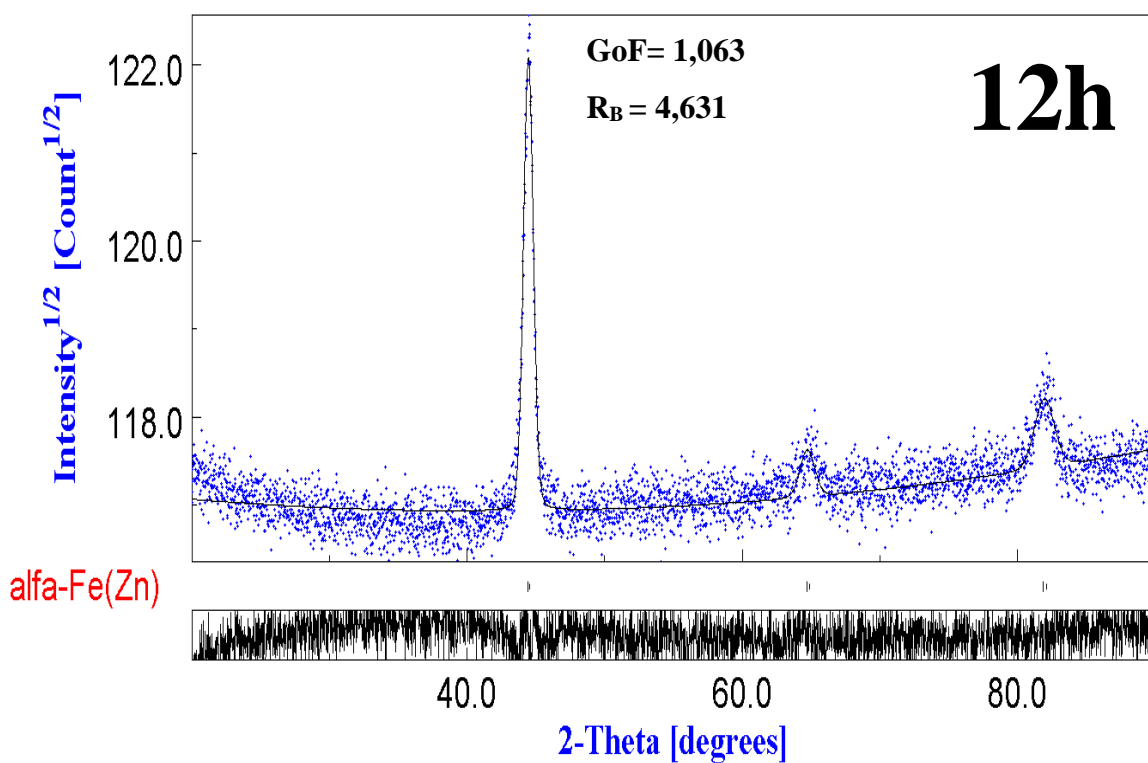
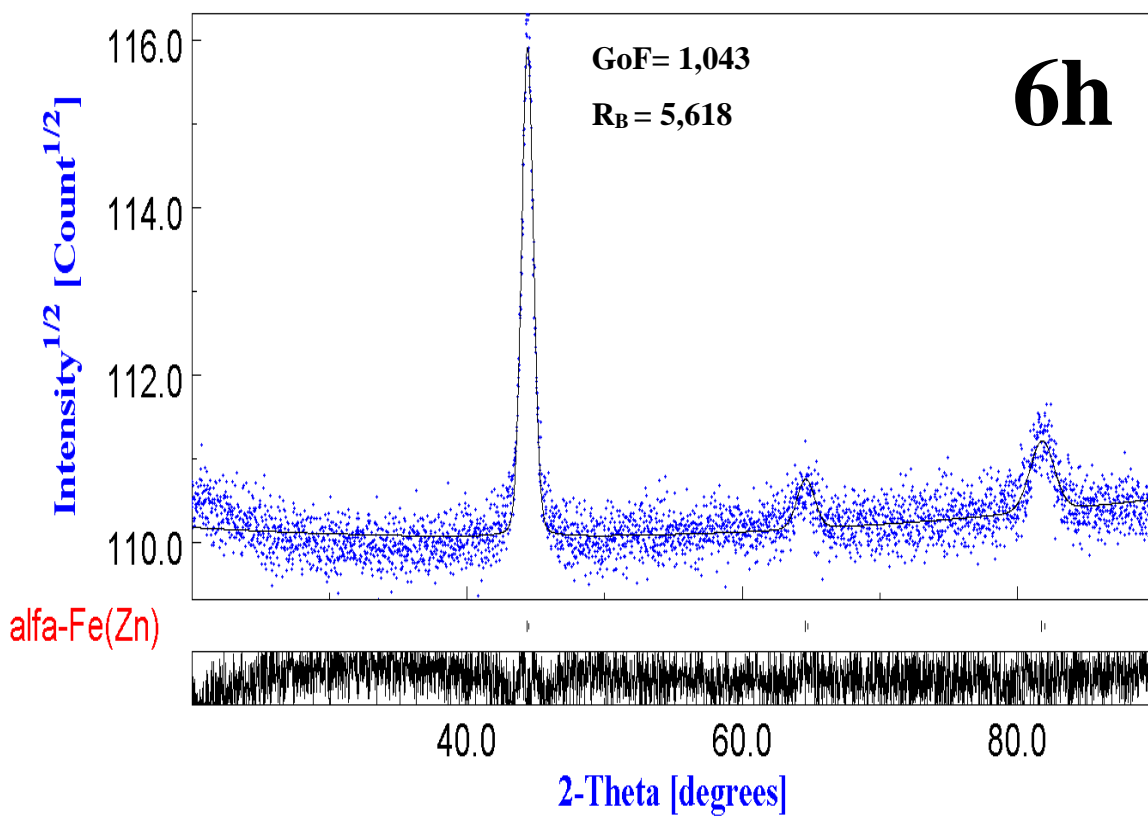


Figure 23 : Les ajustements de Rietveld des spectres du mélange de poudres $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ avant broyage, réalisé à l'aide du logiciel MAUD.

Après 1h de broyage, les pics de diffraction de cc Fe devienne plus larges tandis que les pics liés à la phase hcZn diminuent en intensité. Cette observation indique le commencement des réactions à l'état solide entre les éléments purs. En effet, le meilleur affinement Rietveld des diffractogrammes X des poudres broyées pendant 3 h (Figure 22) a été obtenu par l'introduction de la phase hcZn et la solution solide cc Fe(Zn).

Au-delà de 3 h de broyage, les spectres de diffraction X présentent les mêmes pics que la phase $\text{cc}\alpha$ Fe(Zn). Cependant, ces pics sont symétriques et décalés vers les petits angles par rapport à ceux de la phase $\text{cc}\alpha$ Fe. Cette symétrie est due à la disparition totale des pics de hcZn ainsi que le petit décalage vers les basses valeurs de 2θ peut être liée à la distorsion du réseau et / ou la substitution de Zn dans le réseau du Fe. Tandis que la disparition totale des pics de diffraction du zinc de structure hc, après 3 h de broyage, est attribuable à la diminution de la taille des grains jusqu'à des valeurs inférieures à la limite.





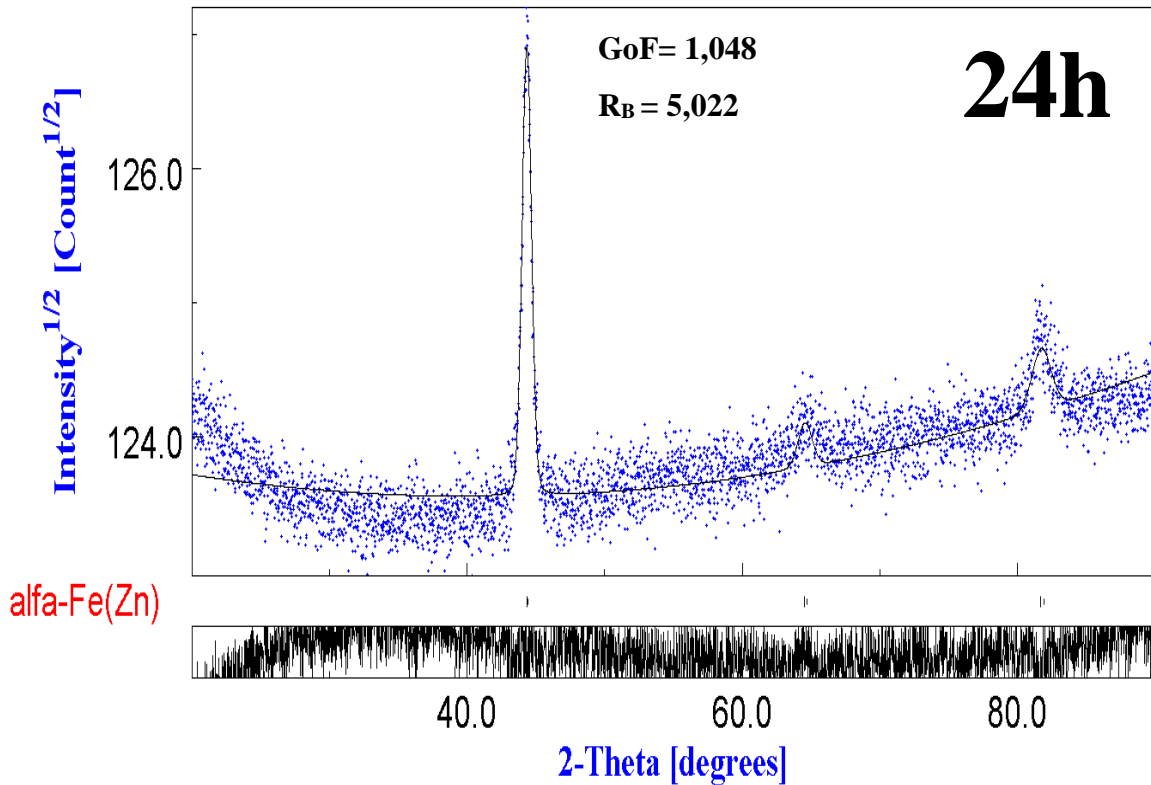


Figure 24: Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ après 1, 3, 6, 12 et 24 h de broyage.

IV.1.1. Détermination du paramètre cristallin

L'évolution du paramètre cristallin, a (nm), des phases $\alpha\text{-Fe}$ et $\alpha\text{-Fe (Zn)}$ dans le mélange $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ (wt. %) au cours du processus de broyage est illustré sur la figure 23. Après 1 heure de broyage, nous avons constaté que les valeurs du paramètre cristallin du fer et de la solution solide nouvellement créée de Fe (Zn) sont faibles.

Une augmentation progressive du paramètre cristallin de la solution solide nouvellement créée $\alpha\text{-Fe(Zn)}$ est observée à partir de 3 h de broyage, attribuée à la diffusion des atomes de zinc dans le réseau de fer. Ce phénomène est expliqué par la différence de taille entre les atomes de zinc et de fer : les atomes de zinc ayant un rayon atomique plus grand (0,134 nm) que ceux de fer (0,126 nm), leur incorporation dans la structure cristalline du fer provoque une expansion du réseau cristallin, ce qui se traduit par une augmentation du paramètre cristallin.

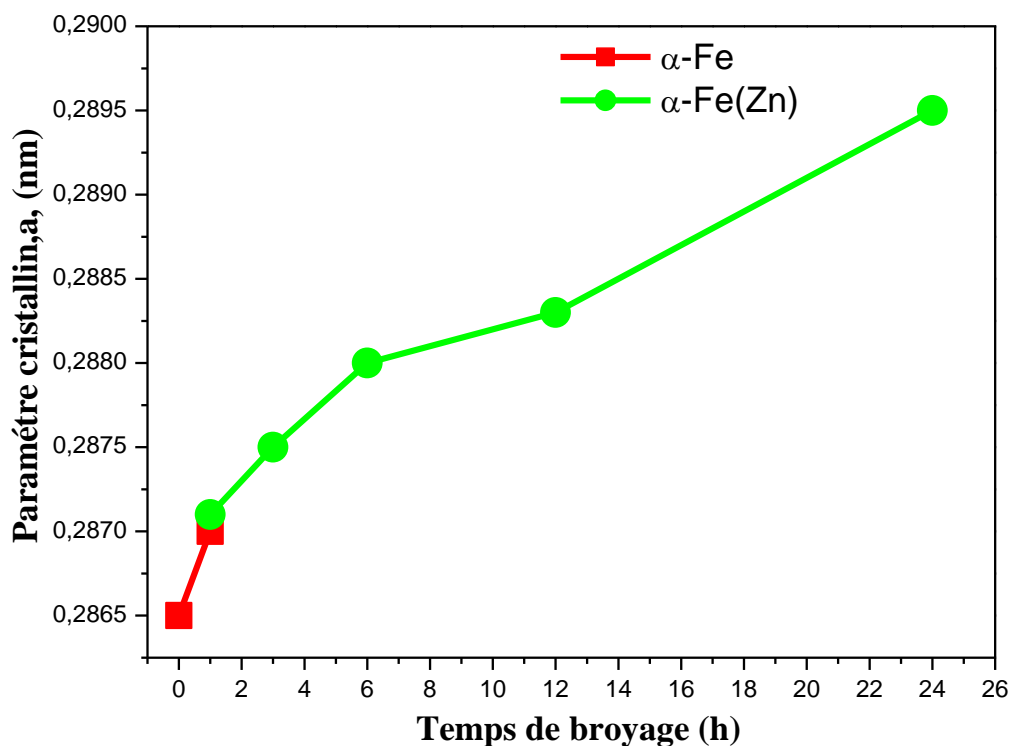


Figure 25 : Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage

Le tableau IV.1 présente les valeurs du paramètre cristallin des phases α -Fe et α -Fe (Zn) pendant les différents temps de broyage.

Tableau IV. 1 : Paramètres cristallins des poudres Fe-Zn broyées à des différentes durées

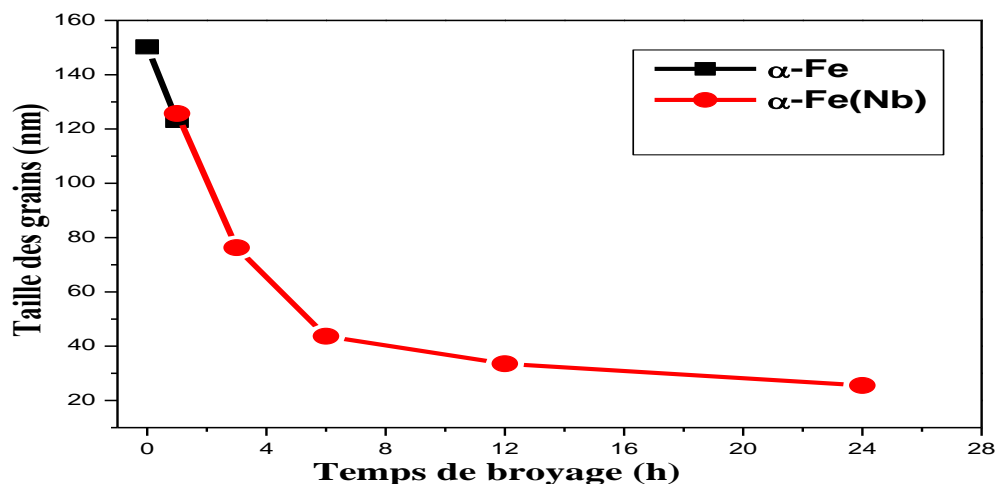
<i>Temps de Broyage (h)</i>	<i>α-Fe</i>	<i>α-Fe(Zn)</i>
	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)
1	0,2870	0,2871
3	-	0,2875
6	-	0,288
12	-	0,2883
24	-	0,2895

IV.1.2 Etude microstructurales

Sur la figure 24, nous représentons les variations de la taille des grains (D) et de la déformation du réseau $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ au fil du temps de broyage. Comme le montre la figure 24 (a), la taille des grains de la phase α -Fe diminue progressivement avec l'augmentation du temps de broyage, passant de 150,25 nm à 0 heure à 123,14 nm après 1 heure de broyage. D'un autre côté, au cours de la durée de broyage allant de 3 à 24 h, la taille des grains de α -Fe (Zn) diminue progressivement, passant de 125,72 à 24,54 nm.

Cette réduction de la taille des grains est une conséquence directe des mécanismes de broyage mécanique, où les impacts répétés et les forces de cisaillement brisent les grains en particules plus petites. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, l'énergie mécanique fournie favorise la fragmentation et le raffinage des grains, aboutissant à une taille de grain réduite.

Sur la figure 24 (b), nous présentons l'évolution des microdéformations ($\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$), déterminées par le raffinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, en ce qui concerne le temps de broyage. Cette analyse englobe les phases cristallographiques α -Fe et la solution solide α -Fe (Zn). Lorsque la taille des grains diminue pendant le processus de broyage, on observe simultanément une augmentation du taux de microdéformations dans les phases α -Fe et α -Fe(Zn). Les contraintes mécaniques induites par le broyage introduisent des défauts cristallins et des dislocations, contribuant à la déformation du réseau. Ces imperfections augmentent la distorsion du réseau cristallin, ce qui est également reflété dans les variations des paramètres de diffraction observés dans les spectres de rayons X.



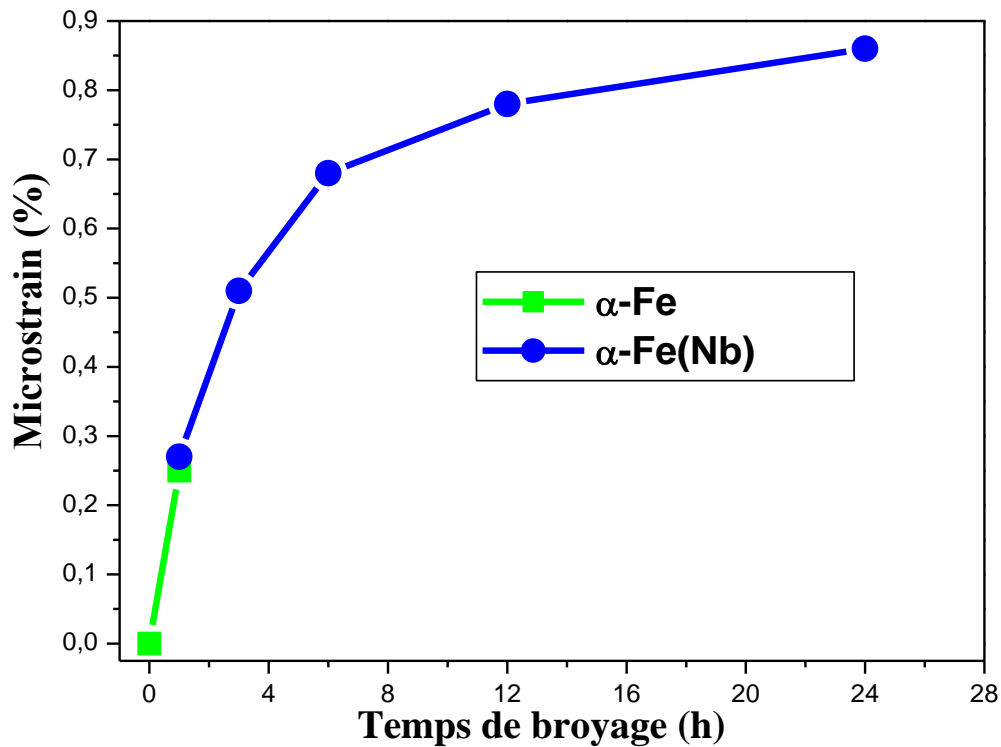
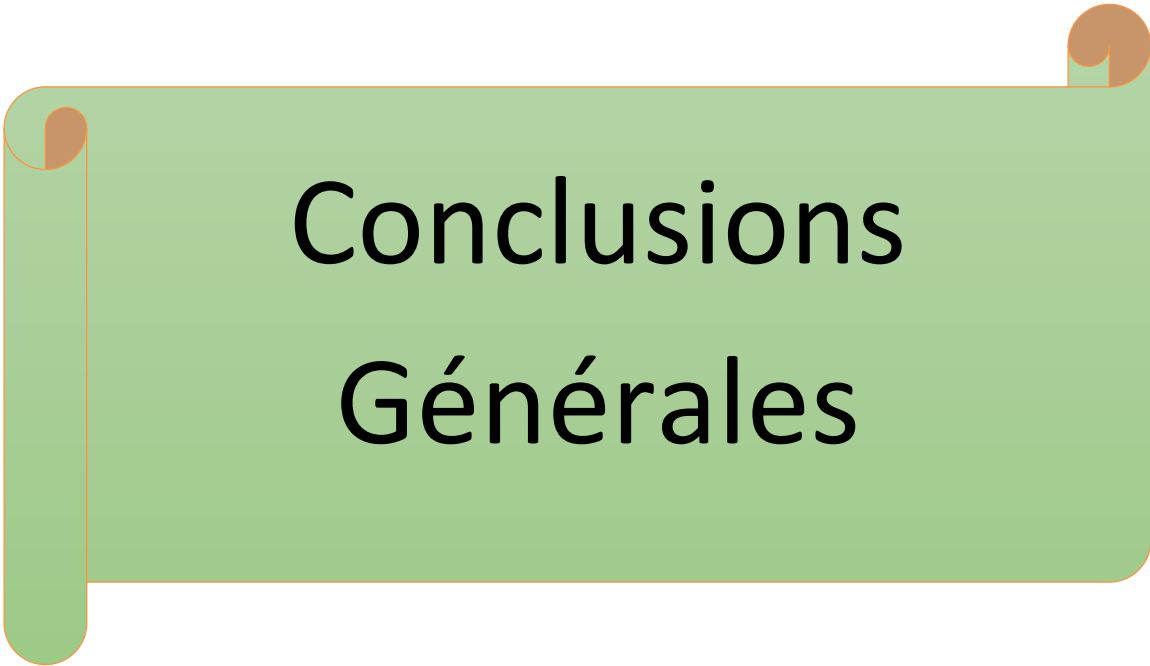


Figure 26 : Evolutions de (a) tailles moyennes des grains, $\langle D \rangle$ (nm) et (b) des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) des mélanges de poudres $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ en fonction du temps de broyage

IV.2. Conclusion du chapitre

L'élaboration des poudres nanostructures $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ a été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour différents temps de broyage allant de 1h jusqu'à 24 heures. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX)

L'étude des propriétés structurales a été effectuée en utilisant la diffraction des rayons X(DRX). A partir des spectres DRX, nous avons suivi la formation de l'alliage $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$, l'évolution de la taille des grains (diminue et atteint une valeur minimale de 25,54nm) et du paramètre de cristallin (augmentation jusqu'à une valeur de 0,2895nm après 24 h de broyage) en fonction de la durée de broyage de la phase α -Fe(Zn).



Conclusions Générales

Conclusions générales

- Des échantillons nanostructurés $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$ ont été élaborés par la technique de broyage utilisant un broyeur vibratoire planétaire à billes PM 400 Retsch.
- Nos échantillons sous forme de poudres de Fe et de Zn introduits à l'intérieur d'une boîte à gants ont été préparés, et pesés, avec des proportions précises et introduits dans des jarres à l'intérieur de la boîte à gants sous azote. La mécanosynthèse a été réalisée dans le broyeur planétaire avec une rotation de 350 tr/mn. Afin d'éviter un chauffage excessif pendant le broyage, chaque 60mn de broyage a été suivie d'un arrêt de 30mn. Les temps de broyage choisis étaient de 0, 1, 3, 6, 12, et 24 heures.
- la caractérisation structurale, et microstructurale de nos échantillons a été faite par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld.
- L'analyse structurale par Rayons X des échantillons $\text{Fe}_{90}\text{Zn}_{10}$, montre qu'après 03 heures de broyage, nous avons observé que les diagrammes de diffraction des rayons X de tous les échantillons présentent des formes similaires. Toutefois, ils diffèrent par l'intensité des pics et leurs positions angulaires.
- nous avons aussi constaté après 03 heures de broyage, la disparition totale des pics de zinc pour tous les échantillons étudiés ainsi que la formation totale de la solution solide $\alpha\text{Fe}(\text{Zn})$ par substitution du zinc dans le réseau du fer.
- La disparition totale des pics de zinc s'est manifestée par un déplacement vers les petits angles. Ce décalage angulaire est clairement visible sur nos spectres de diffraction des rayons X et constitue une indication forte que les atomes de zinc se sont dissous dans le réseau cristallin du fer.
- Le décalage angulaire des pics de diffraction observé dans nos spectres peut également être attribué aux contraintes internes, ou microdistorsions, de premier ordre qui sont induites par le processus de broyage.
- L'affinement Rietveld des diffractogrammes X des poudres broyées pendant 3 h a été obtenu par l'introduction de la phase hcZn et la solution solide $\text{cc Fe}(\text{Zn})$. Au-delà de 3 h de broyage, les spectres de diffraction X présentent les mêmes pics que la phase $\text{cc}\alpha \text{Fe}(\text{Zn})$. Cependant, ces pics sont symétriques et décalés vers les petits angles par rapport à ceux de la phase $\text{cc}\alpha \text{Fe}$.

Conclusions générales

- L'évolution du paramètre cristallin, a (nm), des phases α -Fe et α -Fe (Zn) dans le mélange Fe₉₀Zn₁₀ (wt. %) au cours du processus de broyage montre après 1 heure de broyage, des valeurs faibles du paramètre cristallin du fer et de la solution solide nouvellement créée de Fe (Zn).
- Une augmentation progressive du paramètre cristallin de la solution solide nouvellement créée α -Fe(Zn) est observée à partir de 3 h de broyage, attribuée à la diffusion des atomes de zinc dans le réseau de fer.
- L'étude microstructurale a montré que la taille des grains de la phase α -Fe diminue progressivement avec l'augmentation du temps de broyage, passant de 150,25 nm à 0 heure à 123,14 nm après 1 heure de broyage. D'un autre côté, au cours de la durée de broyage allant de 3 à 24 h, la taille des grains de α -Fe (Zn) diminue progressivement, passant de 125,72 à 24,54 nm. Cette réduction de la taille des grains est une conséquence directe des mécanismes de broyage mécanique.

Références Bibliographiques :

- [1] Discours du 29 décembre, devant l'American Chemical Society 1959.
- [2] Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules JM Lehn
Chemistry for the Welfare of Mankind, 871-892
- [3] N. Taniguchi, « Sur le concept de base de la « nanotechnologie » », Proc. Aéroport international. Conf. Prod. Ing. Tokyo, partie II, Société japonaise d'ingénierie de précision, 1974.
- [4] Le **microscope à effet tunnel** (en anglais, *scanning tunneling microscope*, STM) est inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent le prix Nobel de physique pour cette invention en 1986
- [5] (en) D. M. Eigler et E. K. Schweizer, « *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope* », *Nature*, n° 344, 1990, p. 524 (lire en ligne [archive])
- [6] Société Chimique de France, <https://new.societechimiquedefrance.fr> > 2019/12 **Découverte d'un rotor ... des laboratoires de recherche d'IBM à Zurich**, a permis d'observer ... bloquant de la cavité *moléculaire*,
- [7] Ben L. Feringa, Nagatoshi Koumura, Robert W. J. Zijlstra, Richard A. van Delden, Nobuyuki Harada, *Light-driven monodirectional molecular rotor*, *Nature*, 1999, vol. 401(6749), pp. 152–155. DOI [10.1038/43646](https://doi.org/10.1038/43646), PMID [10490022](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10490022/) [archive].
- [8] Rapport de la Royal Society et Royal Academy of Engineering : Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, 29 July 2004, <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>
- [9] Minattec : inauguration du plus grand pôle européen ...futura-sciences.com, <https://www.futura-sciences.com> > Sciences > Actualités
- [10] Journal officiel de la commission de l'Union Européenne, 18/11/2011.
- [11] Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [12]] Marc Depuis, serie augo, “nanomatériaux” paris 2001
- [13] Siegel R.W., Nanostructured materials, techniques de l'ingénieur, vol3, p. 1(1993).
- [14] Propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés Techniques de l'Ingénieur <https://www.techniques-ingenieur.fr> > matériaux-th11, de D FRANÇOIS · 2010

- [15] MEYERS (M.A.), MISHRA (A.), BENSON (D.J.) - Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials - Progress in Mater. Science, 51, pp. 427-556 (2006).
- [16] Les nanomatériaux manufacturés, Edition INRS ED6050 Décembre 2020, ISBN 978-2-7389-2616-6
- [17] Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [18] Benhadda Meriem et Bouzourine hind.pdf mémoire de master en physique 2019/2020 Université Blida 1 ; <https://di.univ-blida.dz › jspui › bitstream>
- [19] «Nanomaterials» Wiki media Foundation, 19 July2018
- [20] Nanomatériaux. Terminologie et définitions - Risques – INRS , <https://www.inrs.fr / risques /nanomatériaux/ terminologie-définition>
- [21] ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOMATERIAUX ,Etude réalisée par DEVELOPPEMENT & CONSEIL, DIGITIP Synthèse, Mai 2004, Dominique CARLAC'H & Yves HEMERY
- [22] H. Gleiter Nanostructured materials : basic concepts and microstructure[en ligne].In : Acta Materialia.
www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499002852
- [23] ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'ALLIAGE NANOSTRUCTURÉ Fe-35%Mn, mémoire d'ingénieur d'état en génie des matériaux par BOUGUERRA Mohamed Hocine et BENCHEIKH Sarah, Ecole Nationale Polytechnique-ENP 2020
- [24] Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer>
- [25] Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/>
- [26] Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Zinc>
- [27] Source : <https://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/zinc>
- [28] Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-zinc-14800/>
- [29] O. KUBASCHEWSKI, Iron based binary diagrams, Springer Verlag Ed, Berlin (1982)

- [30] Source: https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/Th_Num/1988/50376-1988-9.pdf
- [31] M. HANSEN: Der Aufbau von Zweistofflegierung, Berlin, Springer Verlag, 763, (1936).
- [32] E.C. TRUESDALE, R.L. WILCOX and J.L. Rodda : TRANS. AIME 122, 192, (1936).
- [33] J. SCHRAMM : Z. metallKde 28, 203 (1936).
- [34] J. SCHRAMM : Z. metallKde 29, 222 (1933).
- [35] J. SCHRAMM : Z. metallKde a, 122, 131, 327 (1938).
- [36] H.H. STADELMAIER, R.K. BRIDGERS, métal 1. 15, 761/763 (1961).
- [37] H.E. BUHLER, G. JACKEL, L. MEYER and S. BAURNGARTL: microchimica Acta - Suppl. IV, 75 (1970).
- [38] D. HORSTMANN et F.K. PETERS. the reactions between iron and zinc. Intergalva. Düsseldorf (1970) et stahl und eisen n02Q, 11@6 (1970) et n021, 1161.
- [39] M.A. GHONIEM and K. LOHBERG: metall M, 1026 (1972).
- [40] G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO and G. RIECK: Z. metallKde 65, 656 (1974).
- [41] G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO and G. RIECK: Z. metallKde 67, 694/698 (1976).
- [42] A. FERRIER, Mem-Et-Sci-Rev-Mét. 76, 777/780 (1978).
- [43] J. Schramm, Z. Metallkde, 30, 122, (1938)
- [44] Massalski, T.B. Phase Diagrams, ASM Metals Handbook, 3, 206, (1992)
- [45] Source: https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/Th_Num/2004/50376-2004-Fourmentin.pdf
- [46] G.F. Bastin, F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck, "A new compound in the iron-zinc system", Z. Metallkd., 65, 656-660, (1974)
- [47] P.J. Gellings, E.W. de Bree, G. Gierman. "Synthesis and characterization

- of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds", *Z. Metallkde*, 70, 312, (1979)
- [48] I. Hertveldt, "Hot-dip galvanizing and galvannealing of Ti and Nb stabilized interstitial free high strength steels", Thèse, Université of Gent, (2000)
- [49] Dirk bike.(discussion contributions)le 22janvier 2010à17 :06(travaux dandereux).l'adresse actuelle (URT)
- [50] Diffraction des rayons X –ops univ –Batna2 .dz
- [51] Nader Bouchaala. Cachete These de doctorat en chimie, « Etude de propriété Structurale et physicochimique des systèmes Nd-Fe-Co » .p 62. (2017).
- [52] Y. Chen, R. Le Hazif and G. Martin, *Sol. Stat. Pheno.*, 23 (1992) 271.
- [53] Pierre Gravereau“Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres”, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012
- [54] **Suryanarayanan**, R., & Mitchell, A. G. (1985). Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. *International journal of pharmaceutics*, 24(1), 1-17.
- [55] Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 430-438.
- [56] **Novikov**, V. (2002). *Concise dictionary of materials science:structure and characterization of polycrystalline materials*. CRC Press.
- [57] **Hauk**, V. (Ed.). (1997). *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment*. Elsevier.
- [58] **Scherrer**, P. (1912). *Bestimmungderinneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchenmittels Röntgenstrahlen* (pp. 387-409). Springer Berlin Heidelberg.
- [59] <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2019/09/These-Ghrieb-Sifi.pdf>
- [60] A *Guittoum*, A Layadi, A Bourzami, H Tafat, N Souami, S Boutarfaia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (7), 1385-1392, 2008. 81, 2008. Study of X-ray diffraction, microstructure, Mossbauer and magnetization studies of nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ alloy prepared by mechanical alloying
<https://scholar.google.com/citations?user=lnmtNvwAAAAJ&hl=en>