

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

*Etude de l'oxydation à haute température d'un alliage binaire
FeNi*

Présenté par :

BELHOCINE Yousra

Dirigé par :

Dr. ARROUCI Soumia

Jury de soutenance :

| | | | |
|----------------------------|---------------|-----|----------------------|
| Dr. KHELIFATI Fatima Zohra | Président | MCB | Université - El Tarf |
| Dr. ARROUCI Soumia | Rapporteur | MCB | Université -El Tarf |
| Dr. ZERNIZ Nawal | co-Rapporteur | MCB | Université -El Tarf |
| Dr. HAFS Ali | Examineur | MCA | Université -El Tarf |

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicaces

A Dieu Le Tout Miséricordieux, ta miséricorde et Tes grâces à mon endroit m'ont fortifiée dans la persévérance et l'ardeur au travail.

A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes... A mon Père.

A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation en vous, je vois la maman parfaite, toujours prête à se sacrifier pour le bonheur de ses enfants. Merci pour tout. ... A ma Mère.

A ma famille, mon frère Saïd, et mes sœurs Khaoula, Leïla, Aya Qui je le sais ma réussite est très importante pour vous.

A Mes meilleures amies Chaima, Aziza, Bouteina, Safa, Safa et Marwa pour leur aide, leur temps, leur encouragements, leur assistance et soutien.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, Merci pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour tout votre amour et votre énorme support Je vous aime beaucoup.

Yousra

Remerciements

*Le travail faisant l'objet de ce mémoire, a été réalisé au laboratoire
Physico-chimie des matériaux de l'université de El-Tarf*

*Je tiens à remercier avant tout, Allah le tout puissant de m'avoir
guidé durant toutes ces années et permit la réalisation de ce mémoire
en me donne force, patience et volonté.*

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur, **Dr.**
ARROUCI Soumia, de m'avoir acceptée d'assurer mon encadrement
et qui par son soutien et sa modestie a toujours su me mettre sur le
bon chemin, me tient à lui exprimer ma profonde reconnaissance et
que ce travail puisse la satisfaire et être à la hauteur de la confiance
qu'elle nous a accordé.*

*Mes sincères remerciements vont à **Dr. ZERNIZ Nawal**, co-
encadré ce travail ; Par ses compétences scientifiques, ses précieux
conseils, il a contribué à la réussite de ce projet.*

*Mes vifs remerciements vont également aux membres de jury : **Dr.**
HAFS Ali et Dr. KHELIFATI Fatima el Zahra d'avoir accepté de
juger ce modeste travail.*

*Et enfin, je voudrais remercier profondément toute personne ayant
contribuée de près ou loin à l'édification de ce travail.*

Table de Matières

| N° | Titre | Page |
|-----------------|--|-----------|
| | Dédicace | |
| | Remerciement | |
| | Table de matières | |
| | Liste des figures | |
| | Liste des Tableaux | |
| | Résumé | |
| | Abstract | |
| | ملخص | |
| | Introduction Générale | |
| | Chapitre I : synthèse bibliographique | |
| I.1. | Oxydation haute température | 04 |
| I.1.1. | La corrosion sèche : la formation d'oxydes à hautes températures | 04 |
| I.1.2. | Les lois cinétiques | 06 |
| I.1.3 | Cas du nickel | 09 |
| I.1.3.1. | Défauts dans la couche d'oxyde | 09 |
| I.1.3.2. | Morphologie des couches d'oxyde - Cas de la couche duplex | 10 |
| I.1.4. | Cas du fer | 14 |
| I.1.4.1. | Stabilité et nature des différents oxydes | 14 |
| I.1.4.2. | Mécanismes d'oxydation | 15 |
| I.1.5. | Oxydation de FeNi | 16 |
| I.2. | système fer-nickel | 17 |
| I.2.1. | Les éléments purs : le Fe et le Ni | 17 |
| I.2.2 | Structure cristallographiques | 18 |
| I.2.3. | Classification du fer et nickel | 19 |
| I.2.4. | Diagramme de Phase | 20 |
| I.2.5. | Les alliages Fe-Ni (La famille des fer nickel) | 21 |

| | | |
|--|--|-----------|
| I.3. | Les nanomatériaux | 22 |
| I.3.1. | Définition | 22 |
| I.3.2. | Structure et classification des nanomatériaux | 22 |
| I.3.3. | Différents types de nanomatériaux | 23 |
| I.3.4. | Propriétés des nanomatériaux | 24 |
| I.3.5. | Domaine d'application des nanomatériaux | 24 |
| I.3.5.1. | Environnement | 25 |
| I.3.5.2. | Energie | 25 |
| I.3.5.3. | Santé | 25 |
| I.3.5.4. | Chimie et matériaux | 26 |
| I.3.5.5. | Aéronautique et spatial | 26 |
| I.4. | Mécanosynthèse (broyage mécanique à haute énergie) | 26 |
| I.4.1. | Définition | 26 |
| I.4.2. | Principe de broyage mécanique à haute énergie | 27 |
| I.4.3. | Types de broyeurs | 28 |
| I.4.4. | Paramètres de broyage | 29 |
| I.4.5. | Mécanisme de formation | 32 |
| I.5 | Conclusion | 33 |
| | Référence | 34 |
| Chapitre II : élaboration et techniques de caractérisation des alliages | | |
| II.1. | L'élaboration | 40 |
| II.1.1. | Dosage | 40 |
| II.1.2. | Broyage mécanique à haut énergie | 41 |
| II.2. | Technique d'oxydation | 43 |
| II.2.1. | Préparation des échantillons | 43 |
| II.2.2. | surface apparente de poudre. | 44 |
| II.3. | Techniques de caractérisation | 45 |
| II.3.1. | Microscope Electronique à Balayage (MEB) | 45 |
| II.3.2. | Diffraction des rayons X (DRX) | 45 |

| | |
|---|-----------|
| References | 47 |
| Chapitre III : oxydation à haute température | |
| III.1. Etude du comportement à l'oxydation | 49 |
| III.1.1. cinétiques : essai préliminaires | 49 |
| III.1.2. vitesse d'oxydation | 50 |
| III.2. Etude par diffraction de rayons X : | 53 |
| III.2.1. alliage Fe ₅₀ Ni ₅₀ | 54 |
| III.2.2. Les alliages Fe ₆₀ Ni ₄₀ et Fe ₇₀ Ni ₃₀ | 55 |
| Conclusion | 57 |
| Références | 58 |
| Annexes | |
| Annexe A | 62 |
| Annexe B | 68 |

Liste des Figures

| N° | Titre de figure | Page |
|---------------------|---|-----------|
| Figure I.1 | Différents courbes des lois de cinétiques. | 09 |
| Figure I.2 | Structures cristallographiques (a) du nickel (structure cfc) et (b) du protoxyde de nickel (structure de type NaCl) | 10 |
| Figure I.3 | Carte des microstructures de NiO en fonction du temps d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche | 10 |
| Figure I.4 | Section transverse montrant la structure duplex d'une couche de NiO obtenue après un traitement d'oxydation de 15 minutes à 1000°C sous air - nickel de haute pureté (99.99%) . | 11 |
| Figure I.5 | Formation d'une fissure le long d'un joint de grains de l'oxyde - d'après la représentation schématique de Kofstad . | 11 |
| Figure I.6 | Dissociation de l'oxyde au-dessus d'une cavité située à l'interface Ni/NiO et formée Suite au retrait du métal - d'après Mrowec | 12 |
| Figure I.7 | Représentation schématique de la diffusion de l'oxygène le long des joints de grains de l'oxyde et de la diffusion en volume du nickel pour former un nouvel oxyde le long des joints de grains - d'après Rhines et al. | 13 |
| Figure I.8 | Diagramme de phases Fer – Oxygène | 14 |
| Figure I.9 | Structures cristallographiques (a) de la wüstite (structure de type NaCl) (b) de la magnétite (spinelle inverse) et (c) de l'hématite <i>a</i> (symétrie rhomboédrique). | 15 |
| Figure I.10 | Mécanismes d'oxydation du fer pur à haute température - d'après Birks . | 16 |
| Figure I.11 | Structure du fer α | 19 |
| Figure I.12 | Structure du nickel (cfc). | 19 |
| Figure I. 13 | Diagramme de phase Fe-Ni (les % sont en masse) . | 20 |
| Figure I.14 | différentes classe des nanomatériaux | 23 |
| Figure I.15 | Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques. | 27 |
| Figure I.16 | Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage. | 30 |
| Figure I.17 | Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage . | 31 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure I.18 | Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage . | 33 |
| Figure II.1 | Organigramme d'élaboration | 40 |
| Figure II.2. | pulverisette 7 broyeur de laboratoire planétaire (1 position) | 42 |
| Figure II.3 | Four de marque Nabertherm | 44 |
| Figure III.1 | Variation de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation à 1000°C des alliages Fe-Ni. | 49 |
| Figure III.2 | : Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C a) Fe ₅₀ Ni ₅₀ . | 52 |
| Figure III.3 | Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C b) Fe ₆₀ Ni ₄₀ | 52 |
| Figure III.4 | Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C c) Fe ₇₀ Ni ₃₀ | 53 |
| Figure III.5 | Diffractogrammes des différents mélanges FeNi (Fe ₅₀ Ni ₅₀ , Fe ₆₀ Ni ₄₀ et Fe ₇₀ Ni ₃₀) oxydées pendant 24 heures sous air à 1000°C. | 53 |
| Figure III.6 | Diffractogrammes du mélange Fe ₅₀ Ni ₅₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C. | 54 |
| Figure III.7 | Diffractogrammes du mélange Fe ₆₀ Ni ₄₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C. | 56 |
| Figure III.8 | Diffractogrammes du mélange Fe ₇₀ Ni ₃₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C. | 57 |

Liste des tableaux

| N° | Titre de tableau | Page |
|----------------------|---|-------------|
| Tableau 1 | Les éléments pur de Fe, de Ni et leurs propriétés | 18 |
| Tableau I.1 | Caractéristiques des différents types de broyeurs. | 28 |
| Tableau II.1 | Caractéristiques des poudres de départ | 41 |
| Tableau III.1 | Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation. | 51 |
| Tableau III.1 | Phases et oxydes de l'alliage Fe ₅₀ Ni ₅₀ broyés pendant 6 h et oxydée pendant 24 h sous air à 1000°C. | 55 |
| Tableau III.2 | Phases et oxydes des alliages Fe ₆₀ Ni ₄₀ et Fe ₇₀ Ni ₃₀ broyés pendant 6 h et oxydée pendant 24 h sous air à 1000°C. | 57 |

Résumé

Ce travail présente l'élaboration des alliages FeNi broyés pendant 6 heures et oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C, en fonction de la teneur de fer (50, 60, 70%) et l'étude de leur comportement à l'oxydation haute température. Nous avons utilisé un broyeur planétaire P7 Premiumline, et les poudres ont été manipulées sous atmosphère d'argon. Le broyage haut énergie a permis d'élaborer, de poudre de fer et nickel, des mélanges homogènes et nanostructurés. Nous avons effectué des essais d'oxydation à haute température sur trois alliages binaires FeNi, dans une atmosphère d'air de laboratoire et à pression atmosphérique. Les essais d'oxydation menés à 1000°C présentent deux stades : un premier stade transitoire avec une cinétique à croissance rapide liée à la présence des oxydes stable et métastables un deuxième stade stationnaire associée à la croissance des oxydes stables. Le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni. L'étude par diffraction de rayons X met en évidence l'indexer les pics des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers ICSD disponibles ou en utilisant le programme Maud base sur la méthode de Rietveld.

Mots clés: Alliage Fe-Ni-Mécanosynthèse-Nanomatériaux-Oxydation haute température

Abstract:

This work presents the development of FeNi alloy by high energy depending on the content of iron (50, 60, 70 %) and study their behavior at high temperature oxidation. We used a P7 planetary mill and the powders were handled under argon. The high energy milling has developed, from pure metals, mixtures and homogeneous nanostructured. We conducted tests of high-temperature oxidation on three binary FeNi alloys at 1000 ° C in a laboratory air atmosphere and at atmospheric pressure. Oxidation tests conducted at 1000 ° C have two stages: a first stage transition with kinetics fast growing due to the presence of metastable oxides and a second stationary point associated with the growth of stable oxides. The oxidation rate decreases with increasing Ni content. The X-ray diffraction study shows the indexing of the peaks of the diffractograms is carried out using the available ICSD files or using the Maud program based on the Rietveld method

Keywords: Alloy Fe-Ni- Mechanosynthesis- Nanomaterials- Oxidation high temperature

ملخص

هذا العمل يعرض إنتاج سبائك الفيني التي سحقت لمدة 6 ساعات وتأكسدت لمدة 24 ساعة تحت سطح الهواء عند 1000 درجة مئوية، اعتماداً على المحتوى الحديدي (50 ، 60 ، 70%) ودراسة سلوكها عند درجة حرارة الأكسدة العالية. استخدمنا طاحونة P7 الكوكبية، وتم التعامل مع المساحيق تحت الغلاف الجوي الأرجون. وقد أسفرت عملية سحق الطاقة العالية عن خلطات متجانسة ونانوية البنية من مسحوق الحديد والنيكل. أجرينا اختبارات أكسدة عالية الحرارة على ثلاث سبائك ثنائية من نوع FeNi ، في جو هوائي مختبري وعند الضغط الجوي. إن اختبارات الأكسدة التي تجرى عند درجة حرارة 1000 مئوية لها مرحلتان: مرحلة عابرة أولى ذات نمو سريع تتعلق بوجود أكاسيد مستقرة وقابلة للتغيير ، مرحلة ثابتة ثنائية مرتبطة بنمو أكاسيد مستقرة. ينخفض معدل الأكسدة مع زيادة محتوى Ni. وتسلط دراسة نشر الأشعة السينية الضوء على فهرسة قمم الديفراكتوغرام التي تتم باستخدام ملفات ICSD المتاحة أو باستخدام برنامج مود على أساس طريقة ريتفيلد.

كلمات البحث: سحاق بطاقة عالية. الأشعة السينية. الأكسدة ذات درجة الحرارة العال

Introduction

Générale

Introduction générale

Vue l'importance portée actuellement sur les nanomatériaux et leur utilisation notamment dans le domaine spatiales et industriels en général, et vue les propriétés très intéressantes que présentent ces produits que ce soit mécaniques, thermiques, électriques....etc. les recherches commencent à s'orienter vers la production de matériaux pour lesquels les futures propriétés pourraient être contrôlées par la maîtrise de la microstructure. Une analyse bibliographique montre que l'évolution de la technique d'élaboration s'avère indispensables afin de maîtriser cette nanostructure. A ce sujet, nous proposerons un procédé d'élaboration par Mécanosynthèse, qui sera une des originalités de ce travail. Afin de montrer toute la pertinence de ce procédé d'élaboration, nous avons choisi de travailler sur les composés -intermétalliques du système FeNi et d'étudier leur comportement à l'oxydation haute température. Ces composés appartenant à la classe des Nickel sont des matériaux qui intéressent fortement les industriels et se présentent comme des matériaux modèles pour notre étude.

Les alliages binaire Fer-Nickel sont connus depuis longtemps et principalement utilisés en raison de leur faible coefficient de dilatation thermique à basse température, comparé avec les coefficients de la plupart des métaux ce qui fait son succès dans les domaines d'applications des alliages à dilatation contrôlée comme l'électronique, l'aéronautique et le spatial, la cryogénie. On note, ces dernières années, un intérêt particulier à ses propriétés magnétiques, ainsi qu'à son utilisation dans des environnements très corrosifs. L'objectif principal de cette étude a consisté à élaborer des poudres nanocristallines par Mécanosynthèse et voir leur comportement à haute température en fonction de la teneur de nickel.

Le travail que nous proposons comporte trois chapitres : Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur le comportement de l'oxydation haute température, la formation d'oxyde à haute température et leur loi cinétique de l'élément pur fer, nickel et de l'alliage fer nickel et leur mécanisme d'oxydation après on discute brièvement sur le système fer nickel. Ensuite d'un côté, et de l'alliage fer-nickel on parle en générale, ainsi que de parler des nanomatériaux et leur différents types, les propriétés et leur application et en fin on étudie de la Mécanosynthèse ; principe, les paramètres de broyage, et le mécanisme de formation.

Dans le deuxième chapitre du travail, nous présentons les conditions d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons. L'évolution morphologique, structurale et microstructurale avec la progression des processus a été suivie par microscopie

Introduction Générale

électronique à balayage et diffraction de rayons X en utilisant le programme Maud basé sur la méthode de Rietveld pour l'ajustement des profils des pics de diffraction.

Au cours du troisième chapitre nous nous attachons à étudier le comportement à l'oxydation haute température de notre alliage (tracer les courbes cinétiques et transformés d'oxydation) et identifier les différents oxydes formés et cela par DRX et comporte la conclusion générale et les perspectives envisagées pour ce travail.

Chapitre I :

Synthèse

bibliographique

Chapitre I

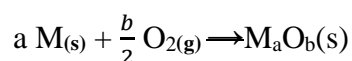
En plus de l'interdiffusion, l'oxydation haute température est l'autre mode de détérioration auquel nous nous sommes intéressés au cours de ce travail de mémoire. La résistance à l'oxydation dépend en partie de l'interdiffusion, puisqu'elle dépend de la composition chimique du revêtement et éventuellement de sa microstructure. Dans certaines circonstances, la couche d'oxyde qui se forme sert de protection.

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique concernant l'oxydation haute température. Puis, nous nous sommes intéressés à la Puis, nous nous sommes intéressés à l'état des connaissances sur fer, nickel et leurs alliages. Après avoir présenté les matériaux nanostructurés et la méthode d'élaboration par broyage mécanique haut énergie (mécanosynthèse).

I.1. Oxydation haute température

I.1.1. La corrosion sèche : la formation d'oxydes à hautes températures

La corrosion dite sèche, résulte de l'attaque des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Le cas le plus classique est celui de l'oxydation par l'oxygène ou par un mélange gazeux oxydant. On a l'habitude de distinguer les réactions de corrosion sèche de la corrosion à chaud qui se traduit par la formation de certains composés, souvent liquides, dans des atmosphères industrielles contenant des composés soufrés, des sels (cas des atmosphères marines) ou par maintien dans des produits salins fondus. Le présent chapitre est consacré à l'oxydation proprement dite. L'oxydation à haute température d'un métal par un gaz oxydant tel que l'oxygène peut apparaître très simple si on ne considère que la réaction globale :

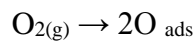


La thermodynamique permet de prévoir les conditions de température et d'activité d'oxygène nécessaires pour que l'oxydation d'un métal ou d'un alliage donné puisse se produire. Ainsi, la variation d'enthalpie libre standard doit être négative pour que l'oxyde se forme. Mais bien sûr la thermodynamique n'apporte aucune information sur la cinétique de la réaction d'oxydation. La mise en évidence du mécanisme réactionnel passe par la décomposition de la réaction en étapes souvent qualifiées d'élémentaires. Ainsi, la réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une pellicule superficielle d'oxyde séparant le métal du milieu oxydant. La réaction ne peut se poursuivre que si l'oxygène de l'atmosphère gazeuse peut atteindre le métal, ou le métal arrivé au contact de cet oxygène. Des phénomènes

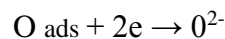
de diffusion à travers la pellicule d'oxyde ainsi que des transferts aux interfaces doivent donc être envisagés. Ces phénomènes peuvent être résumés de la façon suivante :

(1) Apport de l'oxygène à la surface du métal

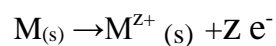
(2) Adsorption des molécules d'oxygène ou du gaz oxydant à la surface et dissociation :



(3) Ionisation de l'oxygène et incorporation au réseau de l'oxyde :

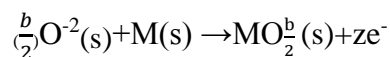


(4) Ionisation du métal à l'interface métal/oxyde et incorporation dans la couche d'oxyde :



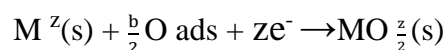
(5) Diffusion des ions oxygène à travers la pellicule d'oxyde vers le substrat métallique

(6) Formation d'oxyde par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne :



(7) Diffusion des cations à travers la pellicule d'oxyde vers l'atmosphère oxydante

(8) Formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz :



Suivant la nature de l'oxyde, les séries 1, 2, 3, 5,6 et 1, 2, 4, 7,8 peuvent se produire. Dans le premier cas, l'oxyde est qualifié d'oxyde à croissance anionique alors que dans le deuxième cas, il est qualifié d'oxyde à croissance cationique. Bien sûr, une situation intermédiaire est envisageable, on parle alors d'oxyde à croissance mixte. La cinétique d'oxydation sera gouvernée par le processus de la chaîne dont la constante cinétique est la plus petite. La plupart du temps, les phénomènes de diffusion sont ceux qui possèdent les constantes de cinétique les plus faibles mais, comme nous le verrons ultérieurement, les processus à l'interface métal/oxyde jouent un rôle important, parfois même primordial vis à vis de l'évolution microstructurale du substrat.

I.1.2. Les lois cinétiques

I.1.2.1. Les principes

L'équation I a défini la réaction de formation d'un oxyde qui peut être caractérisée par sa vitesse. D'un point de vue théorique, on s'intéresse à la vitesse de formation de l'oxyde donc à l'évolution de ses dimensions physiques : épaisseur, largeur et longueur. Expérimentalement, dans les cas où l'épaisseur d'oxyde est faible devant les dimensions de l'échantillon, il n'y a pas ou peu d'évolution des surfaces. La croissance se fait seulement en épaisseur et les surfaces accessibles aux gaz restent inchangées.

La variable qui déterminera l'avancement de la réaction, définissant ainsi l'état du matériau à chaque instant t , pourra donc être l'épaisseur qui sera notée e . Les lois cinétiques seront établies à partir de la variation de l'avancement de la réaction par rapport au temps et seront toutes établies à partir d'une équation du type :

$$\frac{de}{dt} = f(t) \quad \text{Equation I}$$

En intégrant cette équation à partir des hypothèses liées aux modèles définies par différents auteurs [1,2], les lois cinétiques peuvent s'écrire sous la forme :

$$e = g(t) \quad \text{Equation II}$$

Les surfaces n'évoluant pas, la prise de masse ΔM mesurée et rapportée à la surface de l'échantillon sera supposée directement proportionnelle à e . Les lois cinétiques se présentent donc couramment sous la forme :

$$\frac{\Delta M}{S} = f(t) \quad \text{Equation III}$$

Les modèles théoriques permettent donc de lier des cinétiques, c'est-à-dire des mesures de vitesse de réaction, à des mécanismes de formation des couches d'oxydes. Néanmoins, il ne faut pas oublier que de nombreux écarts expérimentaux peuvent se présenter vis à vis des lois théoriques car tous les métaux ne sont pas idéaux

I.1.2.2. Les lois les plus courantes

Les modèles les plus courants peuvent rendre compte des comportements parabolique et linéaire. Dans une moindre mesure, il faut prendre en compte les cinétiques cubiques et logarithmiques.

i) La loi parabolique

C'est la loi la plus couramment observée dans les phénomènes d'oxydation à haute température. Elle a été décrite en détail par différents auteurs et fut proposée par Wagner en 1933. Tout d'abord la couche d'oxyde est dense, continue et adhère au métal sur toute la surface. Les défauts ponctuels de cette couche d'oxyde contribuent nettement dans le déplacement d'espèces (cations métalliques et anions du gaz) qui sera facilité par activation thermique. Les réactions aux interfaces sont supposées rapides et un équilibre thermodynamique est établi entre l'oxyde et le gaz oxydant à l'interface oxyde-atmosphère ainsi qu'entre le métal et l'oxyde à leurs interfaces.

Sarrazin *et al.* [2] indiquent que la variation de l'épaisseur en fonction du temps est inversement proportionnelle à cette même épaisseur dans le cas des régimes diffusionnels. On a alors :

$$\frac{de}{dt} = k_p' \cdot \frac{1}{e} \quad \text{Equation IV}$$

et en intégrant, on obtient :

$$e^2 = 2k_p' \cdot t + C \quad \text{Equation V}$$

où C est une constante d'intégration correspondant à l'épaisseur d'oxyde initiale (souvent considérée nulle mais parfois non négligeable).

Elle peut s'exprimer aussi par la formule suivante :

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{Equation VI}$$

Où ΔM est la prise de masse qui peut être enregistrée expérimentalement, S la surface de l'échantillon, t le temps et k_p la constante cinétique appelée constante parabolique. Cette constante est liée aux coefficients de diffusion dans la couche d'oxyde des espèces contrôlant la vitesse de réaction.

ii) La loi linéaire

La loi linéaire est d'un point de vue économique une loi catastrophique d'oxydation à haute température. La consommation du métal croît sans jamais ralentir. Elle est liée à des processus inter faciaux comme l'adsorption du gaz ou encore à des réactions aux interfaces métal-oxyde par exemple dans le cas de couches d'oxyde poreuses.

La variation d'épaisseur est continue. On peut donc écrire :

$$\frac{de}{dt} = k_l \quad \text{Equation VII}$$

Ce qui, en intégrant, donne :

$$e = k_l \cdot t + C \quad \text{Equation VIII}$$

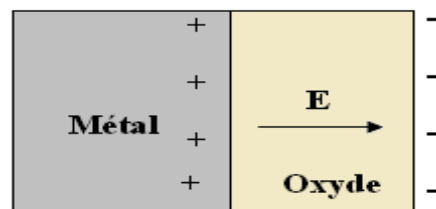
iii) Les lois logarithmiques

Régime logarithmique, Régime anti-logarithmique

Les lois logarithmiques sont moins courantes. Cependant, quelques auteurs y ont fait allusion pour l'oxydation du fer. On parle des lois logarithmiques car deux modèles ont été discutés. Elles s'appliquent toutes les deux à des épaisseurs d'oxyde très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres au maximum.

La loi logarithmique directe se caractérise par une croissance de la couche d'oxyde dont l'étape limitant la cinétique serait due :

- soit à la migration par effet tunnel des électrons échangés entre le métal et l'oxygène [2].
- soit à la migration des ions (anions ou cations) sous l'effet d'un champ électrique comme l'ont proposé Hauffe et al [3]. Ce champ électrique est créé par la présence d'espèces ioniques aux interfaces de la couche d'oxyde en formation.



On a alors une équation du type :

$$e = k_{log} \cdot \log(a \cdot t + 1) \quad \text{Equation IX}$$

La loi logarithmique inverse serait, elle aussi, due à des mouvements d'électrons mais qui se déplaceraient sous l'effet du champ électrique formé aux interfaces de la couche d'oxyde décrite ci dessus.

L'épaisseur d'oxyde suivrait donc en fonction du temps la relation :

$$\frac{1}{e} = B - k_{inv} \cdot \log(t) \quad \text{Equation X}$$

Ces deux lois ne sont cependant caractéristiques que de phénomènes d'oxydation à température inférieure à 573 K.

La figure I.1. Présente les différentes courbes des lois de cinétiques.

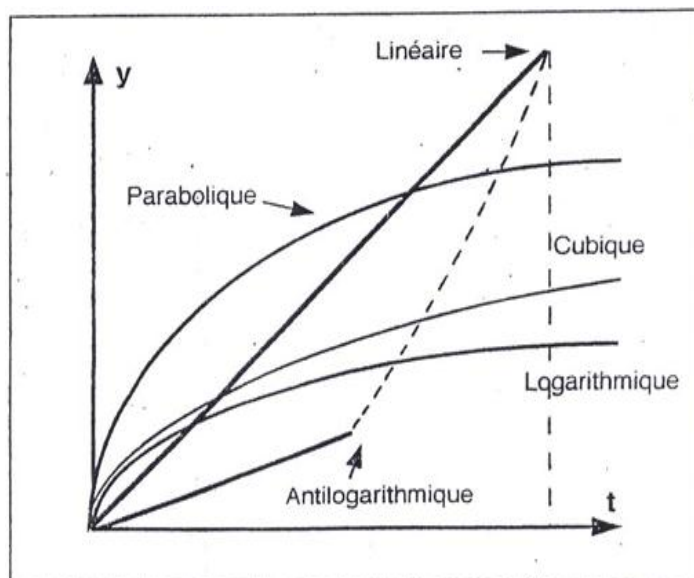


Figure I.1. : Différents courbes des lois de cinétiques.

I.1.3. Cas du nickel

I.1.3.1. Défauts dans la couche d'oxyde

L'oxydation haute température du nickel (structure cfc de paramètre maille $a=3.520 \text{ \AA}$) donne un seul type d'oxyde NiO, appelé protoxyde de nickel, de structure type NaCl et de paramètre de maille $4,176 \text{ \AA}$ (figure I.2). A des pressions en oxygène supérieures à la pression partielle d'équilibre Ni/NiO, il est reconnu que les défauts majoritaires dans l'oxyde sont des lacunes cationiques si bien que l'oxyde (semi-conducteur de type p) peut s'écrire Ni_{1-y}O , où y est l'écart à la stœchiométrie. y est fonction de la température suivant la relation [4]:

$$y = K \cdot \exp\left(\frac{-80 \text{ (kJ/mol)}}{RT}\right) \text{ pour } \text{PO}_2 = 1 \text{ atm.}$$

La charge des lacunes cationiques reste encore un sujet de controverses et il semble qu'elles puissent être simplement ou doublement chargées suivant la pureté du matériau ainsi que la température [5-8].

La présence d'atomes d'oxygène en positions interstitielles a également été mentionnée suite à des essais d'oxydation utilisant des marqueurs isotopiques (180). Néanmoins, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans NiO reste 105 à 106 fois inférieur à celui des cations métalliques [4].

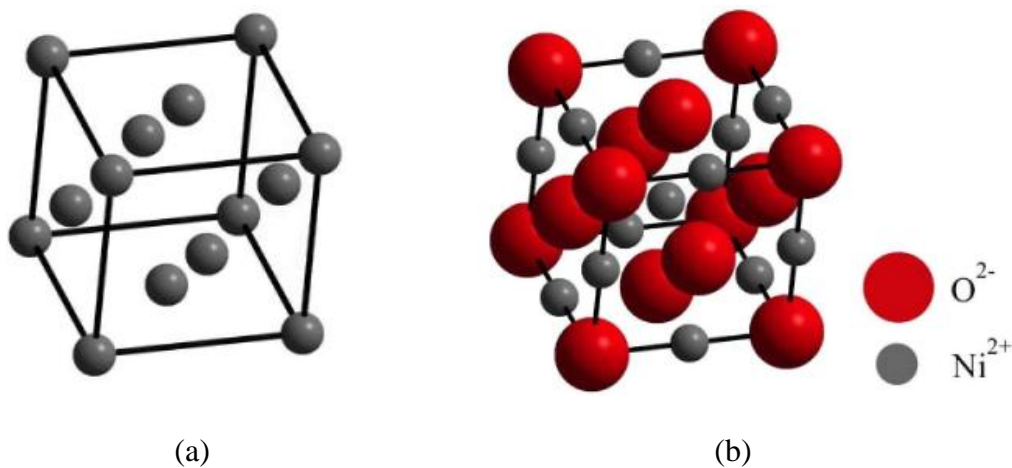


Figure I.2 : Structures cristallographiques (a) du nickel (structure fcc) et (b) du protoxyde de nickel (structure de type NaCl)

I.1.3.2. Morphologie des couches d'oxyde - Cas de la couche duplex

Péraldi [9] a récemment étudié les morphologies ainsi que les microstructures des couches d'oxyde en fonction de la température pour des épaisseurs moyennes comprises entre 0.5 et 70 μm . Trois microstructures ont pu être distinguées (figure I.3) : simple compacte à haute température ($T > 900^\circ\text{C}$), simple poreuse à basse température ($T < 900^\circ\text{C}$) pour des couches inférieures au μm et duplex à basse température pour des couches d'épaisseur supérieure à 3 μm . Ainsi, la température de 900 $^\circ\text{C}$ semble être une température de transition.

La formation d'une couche duplex a néanmoins pu être observée à des températures supérieures à 900 $^\circ\text{C}$ [10-12] et des hypothèses ont été avancées pour expliquer son origine :

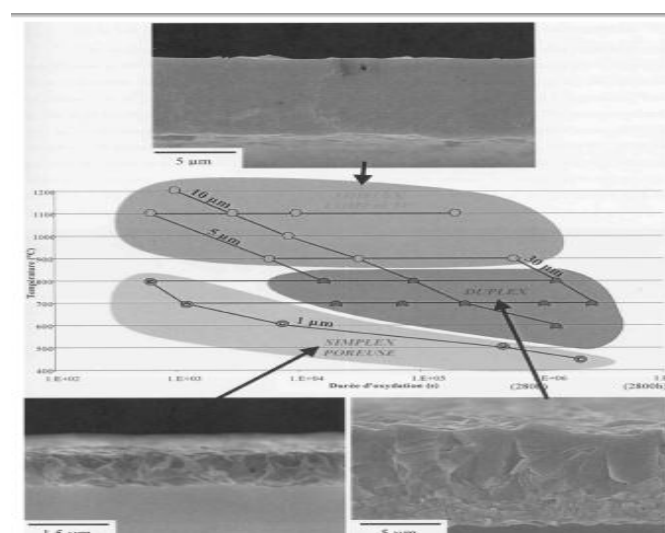


Figure I.3 : Carte des microstructures de NiO en fonction du temps d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [9]

- le transport d'oxygène gazeux jusqu'à l'interface métal/oxyde ;
- la croissance de l'oxyde au niveau des joints de grains.

A la suite d'essais réalisés à 1000 °C, l'effet de la pureté sur la formation ou non d'une couche duplex de NiO a été avancé par de nombreux auteurs [13,14,10]. Néanmoins, la croissance de couches duplex de NiO a déjà été observée pour du nickel de haute pureté [11, 9, 15,16] (figure I.4). Le transport de l'oxygène dans les couches d'oxyde a été étudié par spectrométrie de masse.

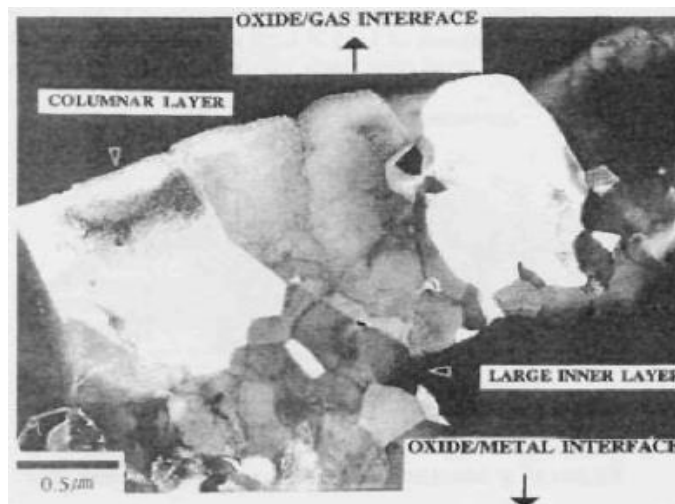


Figure I.4 : Section transverse montrant la structure duplex d'une couche de NiO obtenue après un traitement d'oxydation de 15 minutes à 1000°C sous air - nickel de haute pureté (99.99%) [11].

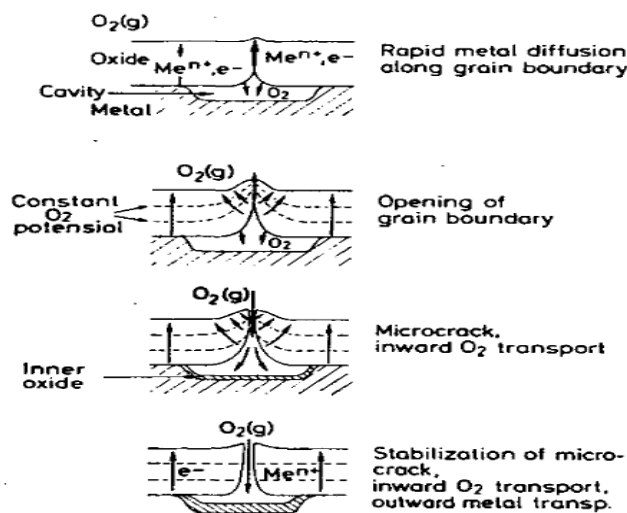


Figure I.5 : Formation d'une fissure le long d'un joint de grains de l'oxyde [17] - d'après la représentation schématique de Kofstad [22].

Des ions secondaires grâce à l'utilisation de traceurs (^{18}O) [17,18] entre 600 et 800 °C. Ces essais ont montré que l'oxygène gazeux pouvait diffuser jusqu'à l'interface métal/oxyde et les auteurs proposent la formation de fissures aux joints de grains de l'oxyde (sous l'effet de contraintes dues à la croissance du nouvel oxyde) pour expliquer cette diffusion (figure I.5).

Berry et Païdassi [19] ainsi que Mrowec [20] supposent quant à eux un décollement de la couche d'oxyde suite au retrait du métal suivi d'une dissociation partielle de l'oxyde sur la face interne de la couche (figure I.6). Le modèle proposé par Mrowec a été commenté et revu par Gibbs et Haies [21]. Ces derniers expliquent la formation de cavités à l'interface métal-oxyde (notamment au niveau des joints de grains de l'oxyde) non pas par le manque de plasticité de la couche d'oxyde mais par la coalescence de lacunes cationiques diffusant de l'interface oxyde/gaz à l'interface métal/oxyde. La dissociation de l'oxyde juste au-dessus de la cavité engendre alors la formation d'une porosité voire d'une fissure dans la couche d'oxyde qui facilite diffusion de l'oxygène gazeux jusqu'à l'interface métal/oxyde.

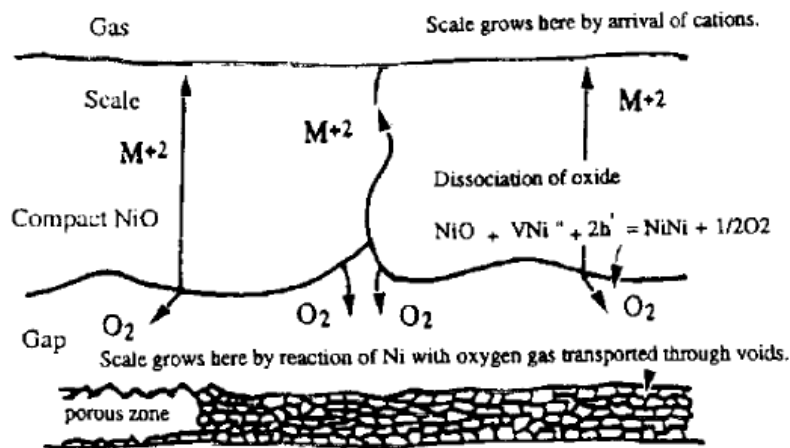


Figure I.6 : Dissociation de l'oxyde au-dessus d'une cavité située à l'interface Ni/NiO et formée Suite au retrait du métal - d'après Mrowec [20]

Le dernier modèle permettant d'expliquer la formation de la couche duplex a été proposé par Rhines et Wolf [23] : la génération de contraintes parallèles à l'interface métal/oxyde serait la cause de la germination d'un nouvel oxyde aux joints de grains de MO (figure I.7). Cette germination débute après une période de croissance de grains colonnaires. De l'oxygène diffuse alors aux joints de grains de l'oxyde et produit avec le nickel provenant du volume le nouvel oxyde qui se forme sur la surface latérale des grains. La croissance de cet oxyde a pour effet d'augmenter les contraintes qui engendrent la recristallisation de l'oxyde à l'interface Ni/NiO. L'étude de l'oxydation d'échantillons à surfaces convexes et concaves

confirme que cette couche de grains équiaxes se développe plus facilement avec les géométries convexes pour lesquelles les contraintes sont supérieures [23].

L'utilisation de marqueurs de platine [13, 14, 24] ou de techniques de microlithographie [11] a permis de préciser le mode de croissance de la couche interne de grains équiaxes. En effet, les marqueurs initialement positionnés à la surface externe du métal se retrouvent à l'interface entre la couche de grains colonnaires et la couche de grains équiaxes après traitement d'oxydation prouvant ainsi la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface métal/oxyde.

Plus récemment, par des observations fines des couches d'oxyde, Péraldi et al. [25] ont confirmé que l'interface couche interne (grains équiaxes)/couche externe (grains colonnaires) de l'oxyde se situait au niveau de la surface initiale du métal.

D'autre part, il a été montré que le rapport des épaisseurs couche externe sur couche interne était constant quelles que soient la température et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde [26, 10]. Ainsi, les croissances respectives des deux couches semblent être corrélées.

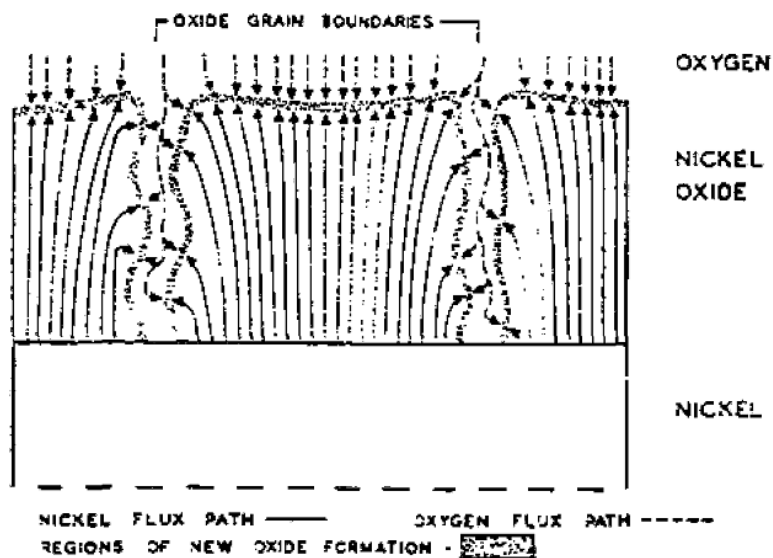


Figure I.7: Représentation schématique de la diffusion de l'oxygène le long des joints de grains de l'oxyde et de la diffusion en volume du nickel pour former un nouvel oxyde le long des joints de grains - d'après Rhines et al. [23]

I.1.4. Cas du fer

I.1.4.1. Stabilité et nature des différents oxydes

Quand le fer pur est oxydé à hautes températures, il se forme une couche d'oxydes composée de trois sous-couches qui sont la wüstite (FeO), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3).

D'après le diagramme de phases Fer-Oxygène (figure I.8), la wüstite n'est thermodynamiquement stable qu'au-dessus de 570°C .

La wüstite est un semi-conducteur p de structure cristallographique de type NaCl (figure I.9)

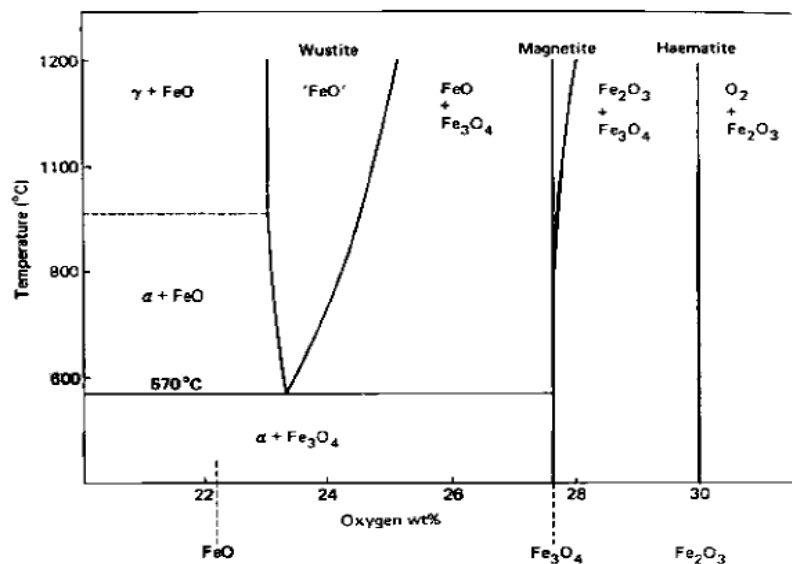


Figure I.8 : Diagramme de phases Fer - Oxygène

Qui, comme l'indique la figure I.8, possède un large domaine de stabilité, domaine d'autant plus large que la température est élevée. La conséquence directe de cet écart à la stœchiométrie 1 : 1 est la présence d'un grand nombre de lacunes cationiques à hautes températures et donc une mobilité des cations et des électrons très élevée si bien que la cinétique d'oxydation du fer en wüstite (croissance cationique) est très rapide [27,28].

La magnétite, quant à elle, présente une structure spinelle-inverse (figure I.9) dans laquelle les ions oxygène occupent les sites d'un réseau cubique. Ce réseau d'ions oxygène laisse apparaître huit sites tétraédriques et seize sites octaédriques dans lesquels viennent s'agencer les ions ferreux et ferriques. Si l'on considère une stœchiométrie parfaite Fe_3O_4 , les huit sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions Fe^{3+} alors que les seize sites octaédriques contiennent huit ions Fe^{2+} et huit ions Fe^{3+} . Verwey et Haayman [29] ont montré,

par des mesures de paramètres de maille sous rayons X, la présence de lacunes cationiques dont le nombre augmente avec la température.

Wüstite ; la mobilité des cations est donc elle-aussi ralentie et par voie de conséquence la cinétique d'oxydation (de type purement cationique) également.

Enfin, l'hématite Fe_2O_3 présente une symétrie rhomboédrique dans sa structure a (figure I.9) mais l'écart à la stœchiométrie n'a jamais pu vraiment être quantifiée et les avis sur la nature des défauts sont très partagés (cations interstitiels, lacunes cationiques, lacunes anioniques). Etant donné le peu de défauts que présente cette structure, la cinétique d'oxydation est très lente.

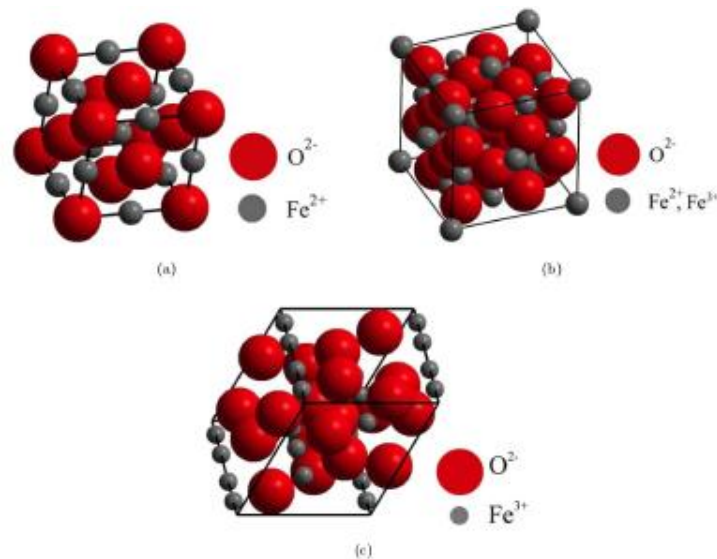


Figure I.9 : Structures cristallographiques (a) de la wüstite (structure de type NaCl) (b) de la magnétite (spinelle inverse) et (c) de l'hématite a (symétrie rhomboédrique).

I.1.4.2. Mécanismes d'oxydation

A hautes températures (supérieures à 570 °C), les trois oxydes présentés ci-dessus sont thermodynamiquement stables mais possèdent des cinétiques de croissance très différentes. D'après les structures de chacun de ces oxydes ainsi que les connaissances en matière de diffusion, un mécanisme simple d'oxydation du fer a été proposé par Birks [27]. Ce mécanisme est résumé sur la figure I.10. A l'interface fer-wüstite, les atomes de fer sont ionisés en ions ferreux : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$.

Les électrons et les ions ferreux migrent à travers la couche de wüstite jusqu'à l'interface wüstite-magnétite ; cette diffusion est accompagnée de celle de lacunes et de trous

électroniques en sens inverse. A l'interface wüstite-magnétite, la magnétite est réduite en wüstite suivant la réaction : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4\text{FeO}$.

Cependant, tous les électrons et les ions ferreux ne participent pas à la réaction et une partie d'entre eux diffusent à l'intérieur de la couche de magnétite jusqu'à l'interface magnétite-hématite, interface où l'hématite est réduite en magnétite : $\text{Fe}^{n+} + \text{ne}^- + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Quant à l'hématite, rien n'indique clairement si la couche croît par diffusion anionique ou cationique. Au-dessus de 570°C , étant donnée la très grande mobilité des défauts dans la wüstite par rapport aux deux autres oxydes, la couche de wüstite est beaucoup plus épaisse que les couches de magnétite et d'hématite. A 1000°C , les épaisseurs relatives sont 95 : 4 : 1 ($\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$) [30].

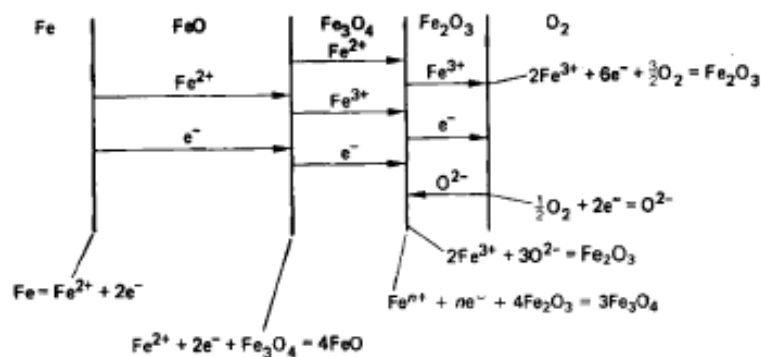


Figure I.10 : Mécanismes d'oxydation du fer pur à haute température - d'après Birks [29].

I.1.5. Oxydation de FeNi

D'après les études de N. Labrador et al. [31], dans l'oxydation de l'invar (64% Fe et 36% Ni) à 740 et 860°C , la première réaction est l'oxydation sélective du fer, éventuellement accompagnée d'une diffusion moins importante du nickel.

L'origine de l'oxydation sélective du fer tient à deux raisons principales :

- i) Le premier est d'origine thermodynamique : on montre en effet que la coexistence des monoxydes de fer et de nickel n'est pas possible par suite des réactions suivantes :



- ii) La seconde raison est que le coefficient de diffusion du fer est trois fois plus grand que celui du nickel dans les oxydes mixtes de fer et de nickel, pour des faibles teneurs en nickel; cette diffusion concerne donc en toute logique prioritairement le fer.

Au plan morphologique, il est aussi clairement établi que l'oxydation de l'invar produit une couche d'oxyde externe où l'on trouve des couches superposées de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , et FeO , (en allant vers la surface), tandis que la couche interne formée par une structure spinelle intermédiaire entre la magnétite Fe_3O_4 et la ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

D. A. Channing et al. [32] montrent que la couche d'oxyde sur l'alliage, contenant 0,9 et 10% de nickel à 535 et 635°C, se compose d'une mince couche externe Fe_3O_4 et FeO . Le FeO était présent comme une phase importante. Pour l'alliage à 49% de Ni, la couche d'oxydes à 535° et 635°C comprend une couche interne de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Avec $x=0.5$ en moyenne) et une couche extérieure de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de même épaisseur. Enfin, pour un alliage 83% Ni oxydé à 635 ° C, la couche d'oxyde formée se composait d'environ la même épaisseur des couches de NiO (à côté du métal) et NiFe_2O_4 , et une fine couche extérieure de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Une étude similaire a été faite sur Fe-50Ni, Fe-55Ni, Fe-60Ni par J. H. Zhu et al. [33]. Après oxydation à 800°C, NiO a été observée entre le spinelle et le substrat. La continuité de la couche de NiO est améliorée avec l'augmentation de la teneur en nickel dans les alliages. Par conséquent, l'amélioration de la résistance à l'oxydation des alliages binaires Fe-Ni riche en nickel est très probablement due à la formation de la couche de NiO entre le spinelle et le substrat.

I.2. Le système fer-nickel

I.2.1. Les éléments purs : le Fe et le Ni

Le fer et le nickel sont étroitement situés dans le tableau des éléments périodiques de Mendeleïev et ont une structure électronique identique. Cette situation fait que les propriétés Physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Ces deux éléments sont Ferromagnétiques, et leurs alliages présentent aussi un comportement ferromagnétique. Certaines propriétés du Fe et du Ni sont rassemblés dans le tableau I.1 [34, 35].

Tableau 1 : Les éléments pur de Fe, de Ni et leurs propriétés

| | Fe | Ni |
|---|--|--------------------------------------|
| Structure électronique | [Ar] 3d ⁶ 4s ² | [Ar] 3d ⁸ 4s ⁴ |
| Nombre atomique | 26 | 28 |
| Rayon atomique (Å) | 1.27 | 1.25 |
| Paramètre cristallin de la structure | α, β, δ -cc (A2) γ – cfc(A2) | γ – cfc(A1) |
| Paramètre de la maille (Å) pour la phase γ – cfc | 3.6468 (à 900 ° C) | 3.5243 (à 20°C) |
| Coefficient de diffusion pour la phase γ -cfc (m ² /s) | 2.19 10 ⁻¹⁵ | 1.749 10 ⁻²¹ |
| Point de fusion (°C,K) | 1535.1808 | 1453.1726 |
| Coefficient de dilatation thermique à 20°C (10 ⁻⁶ /°C) pour la phase γ _cfc | 12 | 13 |
| Etat magnétique | Ferromagnétique (α -Fe) | Ferromagnétique |

I.2.2 Structure cristallographiques

a. Cristallographie de Fer

- Dimensions de cellules : $a = 2.874 \text{ \AA}$, $Z = 2$; $V = 23.74 \text{ Den (Calc)} = 7.81 \text{ kg/m}^3$.
- Système de cristal : Isométrique – Hexoctahedral du symbole de H-M (4/m 3 2/m), groupe de l'espace : Im3m.
- Diffraction de rayon X : par intensité (I/I₀) : 2.0268 (1), 1.1702 (0.3), 1.4332 (0.2).

b. Cristallographie de nickel

- Dimensions de cellules : $a = 3.5238 \text{ \AA}$, $Z = 4$; $V = 43.76 \text{ Den (Calc)} = 8.91 \text{ kg/m}^3$.
- Système de cristal : Isométrique – Hexoctahedral du symbole de H-M (4/m 3 2/m), groupe de l'espace : Fm3m.

→ Diffraction de rayon X: par intensité (I/I₀): 2.034(1), 1.762(0.42), 1.246(0.21).

I.2.3. Classification du fer et nickel

Les phases du fer sont

- α (pour $T < 1223$ K) : cc (Im3m), $a = 2,8665$ Å à 293 K.
- γ (entre 1223 K et 1634 K) : cfc (Fm3m), $a = 3,6660$ Å à 1440 K.
- δ (pour $T > 1634$ K) : cc (Im3m) $a = 2,9378$ Å à 1753 K.

Très réactif : si le fer est en poudre. Le fer est pyrophorique (réduction de l'oxyde par H₂) brûle spontanément à l'air.

Moins réactif : à l'état massif

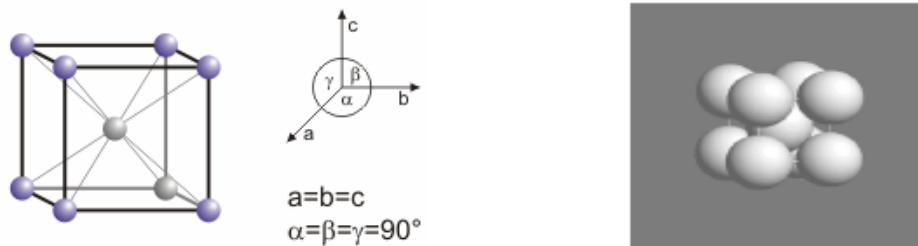


Figure I.11 : Structure du fer α

Les phases du nickel sont

Le nickel, de structure cubique à faces centrées (CFC) (figure III. 12), favorise la formation d'une solution solide austénitique (cubique à faces centrées), le nickel est dit gamma-gène.

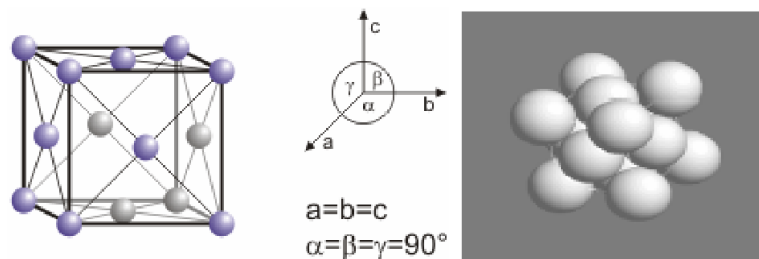


Figure I.12 : Structure du nickel (cfc).

Le Fe et le Ni appartiennent au groupe des éléments de transition 3d, par conséquent ces éléments purs et leurs alliages présentent également des propriétés de ce groupe, qui se caractérise par l'incomplète couche électronique 3d et la complète couche électronique 4s.

I.2.4. Diagramme de Phase

Le diagramme de phase de Fe-Ni à partir de 400°C à 900°C a été déterminé par Owen et Liu [36] et est montré sur la figure I.13 a.

L'alliage fer-nickel forme dans les sidérites essentiellement deux minéraux : la kamacite, cubique centré pauvre en nickel et la Taenite, cubique à face centrée riche en nickel. À haute température (> 910°C), seule la Taenite est stable. Un mélange homogène de Fe-Ni en fusion va cristalliser complètement en Taenite en refroidissant lentement.

Si la température descend en dessous de 910°C, la stabilité dépend de la concentration de l'alliage en nickel et de la température (figure I.13 a). Si la teneur en Ni est inférieure aux environs 6% la Taenite se transformera entièrement en Kamacite à base température. Si la teneur en Ni est Si par exemple on a un liquide Fe-Ni à 10% de Ni, lors de la solidification à température élevée ($T > 910^\circ\text{C}$) on aura seulement des cristaux de Taenite. Lorsque la température sera descendue à environs 700°C, la teneur en Ni de la Kamacite sera d'environ 5%. Ainsi, si 50% de l'alliage s'est transformé en Kamacite à 5%, la teneur de la Taenite restante sera de 15%. On s'aperçoit qu'il restera toujours de la Taenite.

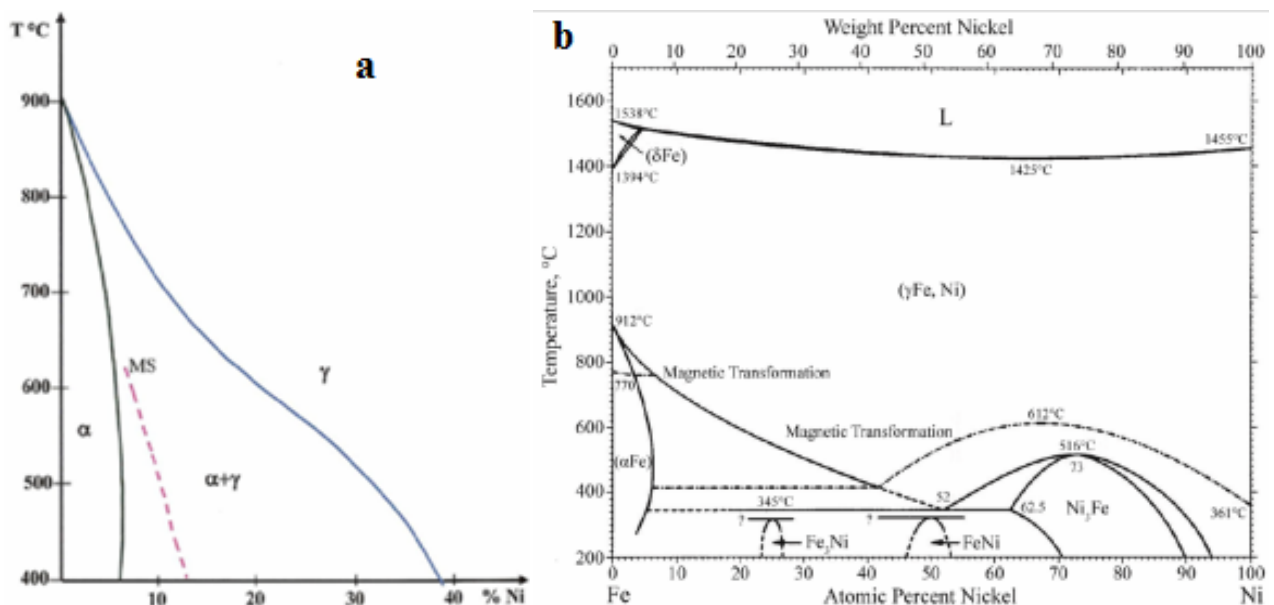


Figure I. 13 : Diagramme de phase Fe-Ni (les % sont en masse) [36,37].

Le nickel, élément *gamma-gène* à structure cubique à faces centrées, favorise l'extension domaine martensitique dans les alliages Fe-Ni conduisant à un domaine δ limité et fermé (figure I.13 b). La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ dépend de la vitesse de refroidissement pour les teneurs en nickel inférieures à 29 at.%. Au-delà de cette teneur, les alliages restent

monophasés à l'état solide et cristallisent en phase cubique cfc dans tout le domaine de température.

I.2.5. Les alliages Fe-Ni (La famille des fer nickel)

I.2.5.1. Les alliages de Fe :

Sont les aciers et les fontes, ils jouent un rôle capital sur le plan technologique (matériaux magnétiques doux) [38]. Ils constituent en masse près de 90 % de la production mondiale de matériaux métalliques. Ils ont un fort module d'élasticité, une forte limite élastique, des propriétés mécaniques et thermiques de haut niveau, etc.

I.2.5.2. Les alliages de Ni

Sont également de grand intérêt du point de vue technologique et industriel. Ils présentent des propriétés anticorrosives, mécaniques, magnétiques et électriques intéressantes. Quand le Ni est allié avec du Fe, Cr, Cu, Mo, il forme une solution solide substitutionnelle avec le réseau FCC au-dessus d'une large gamme de concentration, qui leur donne la plasticité élevée. Le durcissement de ces alliages est originaire de la précipitation.

La métallurgie des alliages fer-nickel autorise toute une gamme de traitements métallurgiques intéressants : laminage à froid jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 10 μm , recuits à toutes les températures. Un traitement thermique fréquemment appliqué à ces matériaux est le recuit sous champ. L'aimantation étant orientée par un champ magnétique, la diffusion des atomes conduit à une répartition statistiquement anisotrope des liaisons atomiques dans l'alliage [39].

i) Alliages autour de 30 % Ni (L'Invar)

L'invar alliage fer-nickel contenant 36 % de nickel (FeNi36), découvert en 1887 par Ch. Guillaume quasiment non dilatable en-dessous de 200 °C. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques ("shadow mask"). Les propriétés physiques des alliages fer-nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (alliages à forte perméabilité magnétique, alliages à bas point de Curie, alliages magnétostrictifs), élastiques (alliages à très faible coefficient thermoélastique), ainsi que leurs extraordinaires propriétés de dilatation (alliages non dilatables ou à dilatation contrôlée).

ii) Alliages autour de 50 % Ni

Les alliages à 48% Ni du types Anhyster ont une polarisation à saturation élevée et des perméabilités intéressantes. On les emploie à l'état massif dans les relais et les dispositifs de sécurité. Ils interviennent sous forme des tôles minces dans des circuits enroulés et les moteurs de petites dimensions. Pour les écouteurs téléphoniques, on réalise des empilements de tôles travaillant sous champs faibles.

L'alliage à 56 % Ni a une magnétostriction isotrope. Après recuit sous champ, le même alliage développe une anisotropie induite qui peut compenser pratiquement l'anisotropie magnétocristalline. On obtient ainsi un matériau pseudo-isotrope à haute perméabilité comparable aux moins bons Permalloys [39].

I.3. Les nanomatériaux

I.3.1. Définition

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm) et un de leur paramètre au moins (composition chimique, orientation du réseau, ou densité atomique) doit varier sur une échelle nanométrique. C'est un nouveau type de matériaux qui peut être obtenu par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations, etc... Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi cristallines ou amorphes. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude microstructurale des nanomatériaux [40 ,43].

I.3.2. Structure et classification des nanomatériaux

L'une des caractéristiques importantes des nanomatériaux est le grand rapport atomique surface/volume. Cette large fraction d'atomes et leurs fines tailles et formes leur confèrent des propriétés différentes de celles des matériaux conventionnels [43]. Dans les joints de grains, les atomes sont très peu organisés contrairement aux matériaux à grains micrométriques où les atomes obéissent à une organisation cristallographique bien défini. Le nombre d'interfaces orientées aléatoirement dans un matériau nanocristallin de taille égale à 10 nm est de l'ordre de $6.10^{25}/m^3$ et par conséquent, une fraction considérable des atomes se trouve confinée dans ces interfaces. La diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation du fraction volumique dans les joints de grains qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50, 30 et 3% pour des tailles de grains de 5, 10 et 100 nm respectivement [44].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les joints de grains pour comprendre et améliorer les diverses propriétés des matériaux [45,46] et ceci par le contrôle des interfaces présente dans le matériau polycristallin et par l'augmentation de la fraction d'interfaces dans le matériau par la réduction de la taille des grains [47]. Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation [48] :

I.3.2.1. Matériaux de dimension 0 : les clusters d'atomes sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.

I.3.2.2. Matériaux de dimension 1 : matériaux avec une structure lamellaire comme les nanofils ou les nanotubes.

I.3.2.3. Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

I.3.2.4. Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés

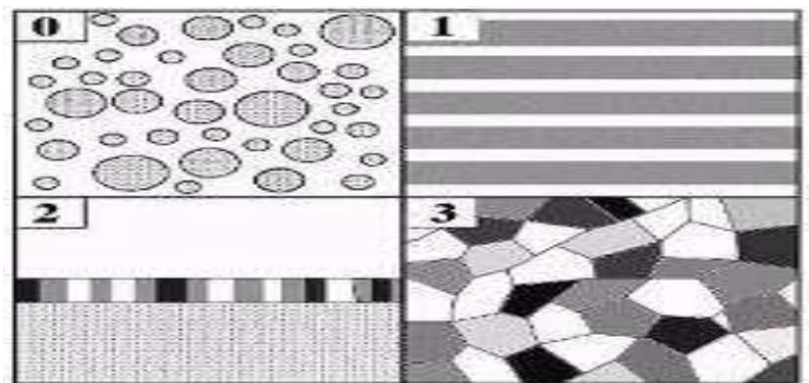


Figure I.14 : différentes classe des nanomatériaux

I.3.3. Différents types de nanomatériaux

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [49] :

- 1- Matériaux nano chargés ou nano renforcés.
- 2- Matériaux nano structurés en surface.
- 3- Matériaux nano structurés en volume.

I.3.3.1. Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

I.3.3.2. Les matériaux nanostructurés en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.). De tels revêtements existent déjà, [50].

I.3.3.3. Les matériaux nanostructurés en volume

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, réseau nanocristallin, etc.) qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif. [50]

I.3.4. Propriétés des nanomatériaux

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente.

La réduction de la taille des grains jusqu'à des dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains, rend possible la compréhension et la maîtrise des phénomènes inexplicables à une échelle supérieure à 100 nm.

La présence d'une importante proportion d'atomes dans les interfaces modifie la structure des matériaux nanocristallins et par conséquent, l'ensemble de leurs propriétés physiques.

I.3.5. Domaine d'application des nanomatériaux

Vu la diversité de leur propriétés physico-chimiques, les nanomatériaux ont connus des multiples applications dans différents domaines scientifiques. Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs industriels et faire partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle.

Nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important d'appareils d'ultra précision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines optiques, des bio-puces à haute densité, la bio-détection de pathogènes, la détection de protéines, etc.. [51].

I.3.5.1. Environnement

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres et de céramiques nano poreuses.

I.3.5.2. Energie

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie. Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructurée (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

I.3.5.3. Santé

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire.

Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de nanoparticules, de produire des nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles. En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio-activité, l'analyse d'ADN, la construction.

I.3.5.4. Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (antiadhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc..

I.3.5.5. Aéronautique et spatial

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

I.4. La mécanosynthèse (broyage mécanique à haute énergie)

I.4.1. Définition

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 des 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 [52,53].

I.4.2. Principe de broyage mécanique à haute énergie

Le broyage mécanique à haute énergie est, principalement, une technique de déformation des matériaux. Dans la préparation de ces matériaux, on introduit la poudre dans une ou deux jarres avec des billes qui serviront au transfert d'énergie. Une fois scellé et maintenu en place dans un système mécanique capable de conférer aux jarres un mouvement selon les trois directions de l'espace, le système est mis en marche pour des périodes de temps variables. Le déplacement des jarres, selon chacune des directions de l'espace, va donner aux billes une énergie qui, lors des collisions, sera absorbée par la poudre. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (figure I.2). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture.

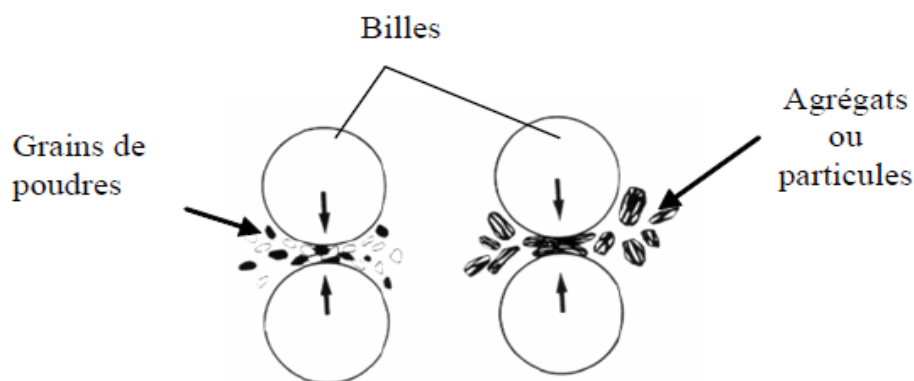


Figure I.15 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques.

Ceci va entraîner des modifications importantes dans la composition et la structure même de la poudre. De façon générale, les phénomènes de transformation qui produisent dans le mélange de poudres peuvent être classés en cinq catégories :

1. Soudure à froid de la poudre ;
2. Formation d'une structure lamellaire ;
3. Diffusion des éléments d'une phase dans l'autre ;

4. Homogénéisation ;

5. Réduction de la taille des cristallites.

Le broyage mécanique haut à énergie conduit sans difficulté à l'obtention de poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et d'une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette dernière dépend beaucoup plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de broyage (énergie, rapport masse billes/poudre...). Ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement de une à quelques couches atomiques [51].

I.4.3. Types de broyeurs

Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination. Les principaux broyeurs utilisés sont classés selon la modalité d'action sur la jarre / bille :

- Broyeur attriteur ;
- Broyeur vibratoire ;
- Broyeur planétaire ;
- Autres types.

Tableau I.1 : Caractéristiques des différents types de broyeurs.

| Paramètres | Attriteur | Vibrant | Planétaire | |
|--|-----------|---------|--------------------|--------------------|
| | | | Pulvérisette P5 | Pulvérisette G7 |
| Vitesse des billes (m/s) | 0-0.8 | <3.9 | 2.5-4.0 | 0.24-6.58 |
| Energie cinétique (10-3J/billes) | <10 | <120 | 10-400 | 0.4-303.2 |
| Fréquence des chocs | >1000 | 200 | 100 | 5.0-92.4 |
| Puissances des chocs | <0.001 | <0.24 | 0.01-0.8 | 0-0.56 |
| Température moyenne d'enceinte (°C) | 150 | 60 | 50-120 | |

I.4.4. Paramètres de broyage

I.4.4.1. Paramètres liés aux types de poudres

I.4.4.1.1 Mélange de poudres ductiles-ductiles

H.J. Fetch et al [54] ont montré que le broyage de ce type de mélange donne une structure lamellaire aux premiers temps de broyage. Les lamelles s'affinent avec le broyage jusqu'à ce qu'elles disparaissent, et l'augmentation du temps de broyage homogénéise la taille des grains.

I.4.4.1.2. Mélange de poudres ductiles –fragiles

Pour que la synthèse aboutisse à sa fin les fragments formés au cours du broyage doivent devenir suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et l'élément fragile doit avoir une certaine solubilité dans la matrice. Si cette solubilité n'est pas atteinte, on constate une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile. C'est le cas des superalliages de nickel.

I.4.4.1.3. Mélange de poudres fragiles-fragiles

Le mélange de telles poudres dans ce cas, ne conduit qu'à la réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées [55].

I.4.4.2. Paramètres liés au système broyeur

Dans le cas des paramètres liés au système broyeur, on distingue: les paramètres contrôlables tels que les types de broyeurs, le rapport massique billes/ poudre, et l'intensité du broyage, et les paramètres difficiles à contrôler tels que la température, l'atmosphère de broyage et la contamination.

I.4.4.2.1 Paramètres contrôlables

Ces paramètres sont :

- ***Type de broyeurs***

Selon le type de broyeur, la différence de la capacité de broyage et son efficacité ainsi que les arrangements additionnels pour la diminution et l'augmentation de la température de broyage influe nettement sur le produit final du broyage que se soit sur le plan quantitative ou qualitative, et temps de réalisation du produit voulu. A travers l'étude réalisée par Bôrner sur

le fer pur à fin de savoir l'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites (figure I.3).

Il a été constaté que la diminution de la taille des cristallites était plus rapide dans le cas du broyeur vibratoire. En effet, l'état stationnaire atteint après 4 h et 32 h de broyage, respectivement, pour les broyeurs vibratoire et planétaire, correspond à des tailles moyennes des cristallites respectives de l'ordre de 20 et 32 nm.

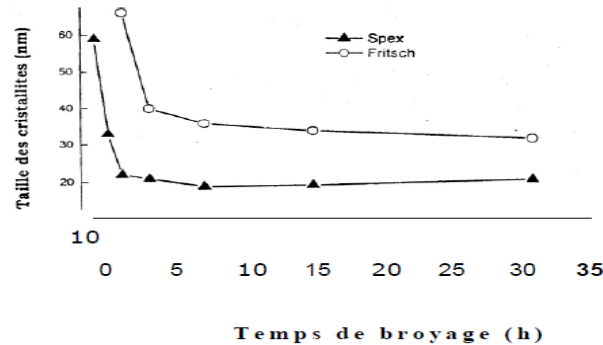


Figure I.16 : Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [56].

- ***Temps de broyage***

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint particule de poudre est proche de celle du mélange des poudres de départ à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque.

- ***Rapport massique billes/poudre***

Le rapport massique billes/poudre, RBP, est lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes. Le processus de diffusion est favorisé par l'augmentation de la température locale liée à l'augmentation de la fréquence de collisions. Généralement, le rapport massique billes/poudre est compris entre 10:1 et 20:1 [57]. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée. Le rapport massique bille/poudre est lié directement au temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Il est d'autant plus court que le rapport massique billes/poudre est grand.

- ***Intensité de broyage***

C'est un paramètre qui permet la mesure de l'énergie du choc subi par les particules de poudre durant le processus du broyage. Il est proportionnel à la densité de défauts et le taux

du désordre cristallins, induits par les déformations sévères durant le broyage, qui peuvent déstabiliser la structure cristalline. Selon l'intensité de broyage on peut aboutir à une variété de transition de phase, entre amorphe, cristalline et quasi cristalline, Bôrner et al, ont suivi l'évolution de la taille des cristallites du fer pur broyé, dans un broyeur planétaire, en fonction du temps et de la vitesse de broyage (figure I.4). La taille des cristallites est d'autant plus faible que la vitesse de broyage est grande.

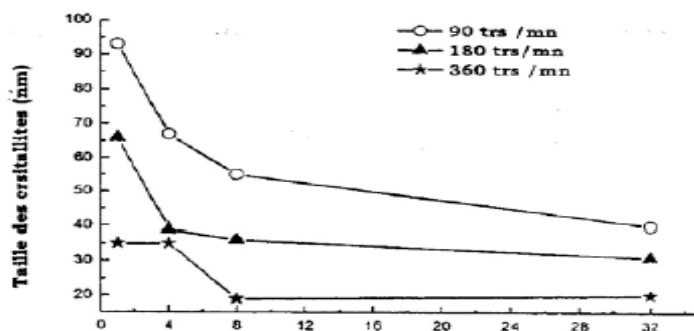


Figure I.17: Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [56].

- **Atmosphère de broyage**

L'atmosphère qui règne dans les jarres a un effet très remarquable sur la nature du produit obtenu. Le broyage du mélange Ni-43at%Mo réalisés sous atmosphère d'argon et à l'air libre a révélé deux comportements complètement différents. Broyage sous atmosphère d'argon a engendré la formation d'une poudre constituée de nanocristallin de molybdène de taille moyenne égale à 12 nm dispersés dans une matrice amorphe. Cependant, le broyage à l'air libre, a révélé l'existence de réactions entre la poudre broyée et l'azote de l'air présent dans les jarres surtout pour des broyages de longues durées où une quantité non négligeable des atomes d'azote a été absorbée par les particules poudres [58].

Pour échapper au problème de contamination par l'atmosphère régnant dans les jarres, les poudres sont généralement broyées sous gaz inerte tels que l'hélium ; l'argon de haute pureté est le gaz le plus utilisé pour prévenir les phénomènes d'oxydation de contamination des poudres par l'atmosphère du broyage.

I.4.4.2.2. Paramètres difficilement contrôlables

- **La température**

C'est un paramètre très difficile à mesurer. Au cours de broyage, il y a une élévation de température due aux importantes contraintes de cisaillement. Schwarz et al ont montré que

l'élévation de la température peut être estimée. Elle favorise certaines transformations thermiquement activées, tout en restant inférieur à la température de fusion. Sans oublier l'augmentation de la température des outils de broyage qui dépendent du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Dans certains cas, on observe la cristallisation de certains amorphes [59] sous l'action conjuguée de ces deux effets.

A fin d'évaluer l'augmentation de la température au cours du broyage, Schwartz et al. [60] ont proposés leur modèle dans lequel l'augmentation de la température, T , est attribuée à la déformation locale des grains de poudre, soit:

$$\Delta T = \frac{\varphi f}{2} \frac{\sqrt{\Delta T}}{\pi K_0 P_p C_p}$$

φf : Flux d'énergie dissipée

T : durée de vie d'un état de déformation

P_p : densité des particules de poudre

K_0 : conductivité thermique des articles

C_p : chaleur spécifique de la poudre

I.4.5. Mécanismes de formation

D'une manière générale, on peut classer les phénomènes de transformation qui surviennent dans la poudre en 4 stades

I.4.5.1. stade primaire

Pendant les premières heures de broyage, on observe des lamelles alternées des éléments de départ. La taille des particules peut varier de quelques microns à 100 μm . Les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé grâce à la dominance du phénomène de fracture.

I.4.5.2. stade intermédiaire

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devient plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Les éléments solutés commencent à se dissoudre dans la matrice. L'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température locale favorise la formation des régions de la solution solide.

I.4.5.3. stade final

Durant ce stade, la structure lamellaire disparaît définitivement et la microstructure des particules est plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Le mélange final possède alors une composition proche de celle de départ et ceci grâce à l'homogénéité de la composition chimique des particules. En outre, la dureté des particules de poudre atteint un état de saturation.

I.4.5.4. stade complet

Les particules de poudre formées durant ce stade présentent une structure métastable extrêmement déformée et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ.

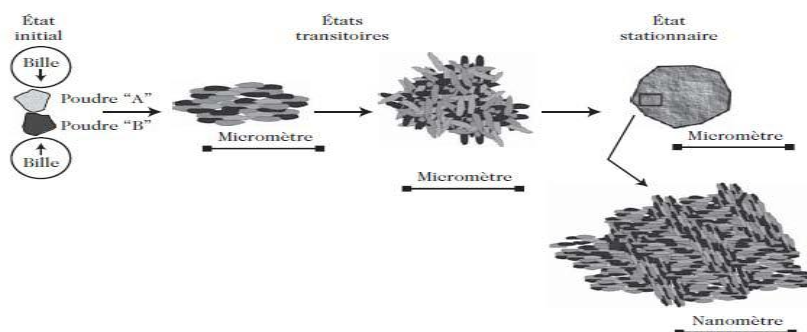


Figure I.18 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [61].

I.5. Conclusion

Il est clair que cette nouvelle famille de matériaux "les matériaux nanostructurés" est en train d'émerger et que de nombreux progrès doivent encore être faits pour optimiser leurs propriétés dans diverses atmosphères et pour prévoir leur comportement. Des études sont en cours dans différents laboratoires pour caractériser ces matériaux et améliorer les procédés d'élaboration,...

broyage haute énergie a été développé par son faible coût et a été utilisé essentiellement pour la réduction de la taille des particules. C'est une méthode de synthèse qui permet de produire de larges quantités de poudres amorphes et nanocristallines pouvant, par la suite, être compactées à chaud ou à froid pour obtenir un massif. Divers travaux ont montré que plusieurs réactions à l'état solide, ne se produisant normalement qu'aux hautes températures et pressions, peuvent être facilités ou accélérées par broyage haute énergie. Cette technique d'élaboration est capable de produire des poudres dans un état hors équilibre par

accumulation d'énergie mécanique et par accélération du processus de diffusion le long des interfaces entre les particules des différents constituants.

Les propriétés remarquables de l'alliage Fe-Ni offrent plusieurs domaines d'application dans l'industrie [62] (cuves méthaniers, grille de téléviseurs, les parois intérieurs des bacs des réservoirs de gaz, dans les matériaux pour le transport des hydrocarbures, des matériaux de blindages des chars, navires de guerre, pièces de machines pour les turbines et les réacteurs pour les avions, ...).

La fabrication des nouveaux matériaux de tel condition et propriété on a fait ces études sur les nanomatériaux avec l'oxydation a haut température du système fer nickel, cette étude la permettre de plus connaitre ces paramètre et surtout les corrasions et son résistance a corrasions.

Au chapitre suivant, des méthodes de caractérisation expérimentales pour l'étude du comportement des alliages FeNi notamment par mécanosynthèse et l'oxydation..

Référence

- [1] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, Mater. Sci. Eng. A304 – 306 (2001) 408-412
- [2]J. Bénard et al, L'oxydation des métaux : Processus Fondamentaux, Éditions Gauthier Villars, Paris (1962)
- [3]D. Landolt, Traité des Matériaux : Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993)
- [4] KOFSTAD P., High température corrosion, London and New York, 1988.
- [5] MITCHELL D., OGILVIE G., The effect of exposure to air on dislocations in Zinc an Cadmium crystals, Physica Status Solidi, 15, 83-94, 1966.
- [6] TRETYAKOV Y., RAPP R., Nonstoichiometries and defect structures in pure nickel oxide and lithium ferrite, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245, 1235-1241, 1969.
- [7] MEIER G., RAPP R., Electrochemical conductivities and defect structures of pure NiO and chromium-doped NiO, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 54, 168-189, 1971.
- [8] HAUGSRUD R., NORBY T., Détermination of thermodynamics and kinetics of point defects in NiO using the Rosenberg method, Solid State Ionics, 111, 322-332, 1998

- [9] PERALDI R., Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté, PhD thesis, Paul Sabatier, 1998.
- [10] RHINES F., CONNELL R., CHOI M., Microstructural évolution of the inner layer of the high température oxide scale on nickel, Journal of the Electrochemical Society, 126, page1061, 1979.
- [11] KYUNG H., KIM C, Microstructural évolution of duplex grain structure and interprétation of the mechanism for NiO scales grown on pure Ni and Cr-doped substrates during high température oxidation, Materials science and engineering B, B, 173-183, 2000.
- [12] LORMAN V., LAHOUCHE L., ROCHAL S., ROELANDT L., VALLINO N., Duplex Structure formation and adhérence properties of oxide scale on a métal, Surface and Coatings Technology, 111, 22-28, 1999.
- [13] BIRKS N., RICKERT H., Journal Institute of Metals, 91, page308, 1962.
- [14] ILSCHNER B., PFEIFFER H., Naturwissenschaft, 40, page603, 1953.
- [15] CAPLAN D., COHEN M., Oxidation of Ni at 700 to 1200°C and the effect of spécimen préparation on kinetics and oxide morphology, Fifth international congress on metallic corrosion, NACE, 690-695, 1974
- [16] HERCHL R., KHOI N., HOMMA T., SMELTZER W., Short-circuit diffusion in the growth of nickel oxide scales on nickel crystal faces, Oxidation of Metals, 4, 1, 35-49, 1972.
- [17] ATKINSON A., SMART D., Transport of nickel and oxygen during the oxidation of nickel and dilute nickel/chromium alloy, Journal of the Electrochemical Society, 11, page2886, 1988.
- [18] HARRIS A., ATKINSON A., Oxygen transport in growing nickel oxide scales at 600-800°C, Oxidation of Metals, 34, page229, 1990
- [19] ROM L, JANTSCHER W., SITTE W., Conductivity relaxation experiments on NiO, Solid State Ionics, 135, 731-736, 2000.
- [20] MROWEC S., On the mechanism of high température oxidation of metals and alloys, Corrosion Science, 7, 563-578, 1967.
- [21] GIBBS G., HALES R., The influence of métal lattice vacancies on the oxidation of high température materials, Corrosion Science, 17, 487-507, 1977.
- [22] KOFSTAD P., On the formation of porosity and microchannels in growing scales, Oxidation of Metals, 24, 5/6, 265-276, 1985.

- [23] RHINES F., WOLF J., The rôle of oxide microstructure and growth stresses in the high temperature scaling of nickel, *Metallurgical Transactions A*, 1, 1701-1710, 1970.
- [24] CZERSKI L., FRANICK F., *Archivum Gornictwa i Hutnictwa*, 3, page 43, 1955.
- [25] PERALDI R., MONCEAU D., PIERAGGI B., Scale growth kinetics and scale morphology during oxidation of high purity nickel, *Materials at High Temperatures*, 18, 31-36, 2001.
- [26] PERALDI R., MONCEAU D., PIERAGGI B., Evolution of scale microstructure as a function of scale oxide thickness during oxidation of nickel at 700°C, *Materials Science Forum*, 369-372, 189-196, 2001.
- [27] BIRKS N., MEIER G., *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Edward Arnold Ltd, 1983.
- [28] TANIGUCHI S., C ARPENTER D., The influence of scale/metal interface characteristics on the oxidation behaviour of iron at elevated temperatures, *Corrosion Science*, 19, 15-26, 1979.
- [29] VERWEY E., HAAYMAN P., *Physica*, 8, page 979, 1941.
- [30] MROWEC S., PRZYBYLSKI K., *Oxidation of Metals*, 11, page 383, 1977.
- [31] N. Labrador et P. Lefort. *J. Chim. Phys.* (1999) 96, 810-829
- [32] D. A. Channing, M. J. Graham, *J. of Materials Science*, Volume 12, 12, 2475-2487 (1977)
- [33] J. H. Zhu, S. J. Geng, D. A. Ballard and Z.G. Lu, M. P. Brady and I.G. Wright, X.D. Zhou and H. Anderson. AGREEMENT NO. DE-FC26-04NT42223, START DATE OCT. 1, 2004
- [34] G. Béranger, F. Duffault, J. Morlet, J. F. Tiers, "Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans après le découverte de l'Invar...", Lavoisier: Tec&Doc, Paris, (1996)
- [35] Encyclopedic dictionary on solid state physics, in 2 parts, *Naukova Dumka*, Kiev, in 2 parts, (in Russian) (1998)
- [36] E. A. Owen and Y. H. Liu: *J. Iron and Steel Inst.*, vol. 163, p. 132(1949).
- [37] *Binary alloys Phase Diagrams*, Vol.1, American Society for Metals, Metals Park, CA, (1996)
- [38] J. P. Bailon, J. M. Dorlot, "Des matériaux", 3rd Ed., *Ecole polytechnique de Montréal*, (2000).

- [39] J. Bornarel, "Magnétisme. Tome 2. Matériaux et applications", Centre technique Grenoble Sciences, (2000).
- [40] J.S. Benjamin, Metall. Trans. 1, 2943 (1970).
- [41] M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch, Phys. Rev.B 43 -11926 (1991)
- [42] R. Birringer, Materials Science and Eng., A117 33 (1989).
- [43] Philips Koninklijke Electronics N.V., X'PertHighscore, Philips Analytical B.V., Almelo, The Netherlands, 2001
- [44] S. C. Tjong and H. Chen, Mat. Sci. Ing. R45 (2004), 1.
- [45] C. Suryanarayana, Prog. in Mat. Sci. 46 (2001), 1.
- [46] Y. Yoshizawa, Y. Bizen and S. Arakawa, Mat. Sci. Ing. A181/A182 (1994), 87.
- [47] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, K. Houe and T. Sakurai, Acta. Met. Mater. 40 (1992), 2137.
- [48] H. Gleiter, Prog. Mat. Sci. 33 (1989), 223.
- [49] R W Siegel, Nanostructured. Materials. 3, (1993), 1.
- [50] D. CHARLAC'H, Y. HEMERY «ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOMATERIAUX» DIGITIP SYNTHÈSE, FRANCE (2004).
- [51].(MR. GHRIEB SIFI (ELABORATION ET ETUDE DES POUDRES NANOSTRUCTUREES DE FES2 OBTENUES PAR BROUAGE HAUTE ENERGIE. DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES)(2018)
- [52] <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>
- [53] Lu L., Sui M. L., Lu K. Science, 287(5457) 1463-1466 (2000) .
- [54] H . J. Fecht, Nanostruct. Mater., 1-125(1992).
- [55]. M. Davis, B.T. Mc Dermott, C.C.Koch, Metall. Trans., 19A- 2867(1988).
- [56] I. Börner et J. Eckert, Mat. Sci. Eng., A226-228, 541-545 (1997).
- [57] C.C. Koch, Annu. Rev. Mater. Sci., I9-121(1988).
- [58] Oleszak, D. and Shingu, P. (1996) Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling. Journal of Applied Physics 79, 2975–2980. Oleszak(1999).

[59] J. Eckert, L.Schultz, K.Urban, J. Mater. Sci. 76- 44(1991).

[60] Y. Chen, R. Le Hazif, G. Martin, Sol.Stat.Phen.) 23-271(1992).

[61] E. Gaffet, G. Le Caër: Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers (2003)

[62] P. L .Reydet, R. Cozar, J. P. Reyal, J. F. Tiers, Matériaux, rouen(2002).

Chapitre II :
Elaboration et
techniques de
caractérisation
des alliages

Chapitre II

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons. L'évolution morphologique, structurale et microstructurale avec la progression des processus a été suivie par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X en utilisant le programme Maud basé sur la méthode de Rietveld pour l'ajustement des profils des pics de diffraction.

II.1. L'élaboration

Les étapes suivies lors de l'élaboration des échantillons sont présentées dans l'organigramme suivant :

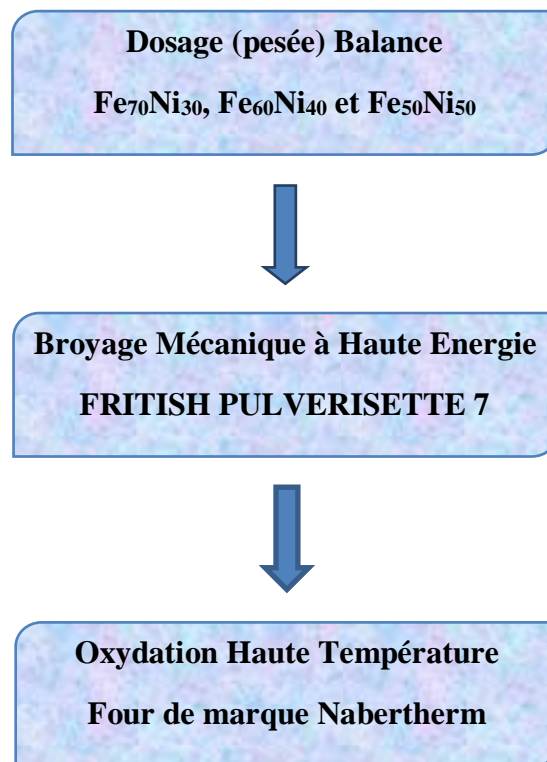


Figure II.1 : Organigramme d'élaboration.

II.1.1. Le dosage

L'élaboration de l'alliage en poudre de composition nominale Fe-30Ni, Fe-40Ni, et Fe-50Ni (% atomique) a été pesée par une balance électronique (type : **OHAUS** modèle Analytical Plus de haute précision (10⁻⁴g)), à partir de poudres élémentaires de nickel et d'fer. Tous les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux (Ridel-deHaen et sigma-Aldrich). Le tableau III.1 résume les données des fournisseurs concernant ces poudres commerciales utilisées.

Tableau II.1 : Caractéristiques des poudres de départ

| Poudre | Pureté | Remarque |
|--------|--------|--------------------------|
| Fe | 99.99% | Poudre grise inflammable |
| Ni | 99.99% | Poudre grise inflammable |

II.1.2. Broyage mécanique à haut énergie

Cette étape consiste à la réaction en phase solide est la technique généralement et largement utilisée pour élaborer des échantillons nanocristallins de formule générale $Fe_{1-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$).

Le broyeur utilisé dans cette étude pour l'élaboration de nos échantillons est un broyeur planétaire (FRITISH PULVERISETTE 7 Premium line), à haute densité énergétique.

Le broyeur planétaire, dans lequel des billes de différent diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte inerte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre $50^{\circ}C$ et $120^{\circ}C$, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et $300^{\circ}C$. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

On donne dans la figure suivante, le broyeur planétaire que nous avons utilisé au cours de notre travail ainsi que ses caractéristiques techniques

Les réactifs, fer et Nickel en poudre, ainsi que les billes en acier inoxydable de 14 g chacune et diamètre de 12 mm sont introduits dans une jarre en acier inoxydable de 45 ml, sous atmosphère inerte d'une boîte à gant à circulation d'argon purifié.

La jarre est alors scellée par un couvercle muni d'un joint circulaire d'étanchéité en téflon. Ce joint permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre lors du traitement mécanique. La jarre est ensuite placée sur le plateau d'un broyeur de type planétaire. Les broyages ont été réalisés à température ambiante.

| Pulverisette 7 Broyeur de laboratoire planétaire (1 position) | | |
|--|---|---------------------|
|  | Caractéristiques Techniques | |
| | Principe de fonctionnement: | Impact |
| | Grosseur initiale maximum: | 10mm |
| | Finesse finale de broyage: | 1µm |
| | la hauteur | 360mm |
| | largeur | 40 |
| | Profondeur | 580 |
| | Nombre de post de broyage | 2 |
| | Contenance des bols de broyage | 45 |
| | Vitesse de rotation disque | 100 à 1100 tour/min |
| | Processe de broyage | Vois sèche/humide |
| | Poids | Net 44Kg brut 61 kg |
| | Quantités min d'échantillon | 0.5mL |
| | quantités max d'échantillon | 70mL |
| Le niveau sonore | 74dB | |
| Applications: | Broyage très fin et rapide d'échantillons secs ou en suspension. Mélange et homogénéisation d'émulsion et de pâtes. | |
| Exemples d'utilisation: | Chimie, Biologie, Pharmacie etc.. | |
| Matériaux de broyage disponibles: | Agate, Nitrure de Silicium, Corindon Fritté, Carbure de Tungstène, Acier au Chrome trempé, Acier inoxydable, Oxyde de Zirconium | |

Figure II.2. : pulverisette 7 broyeur de laboratoire planétaire (1posision)

Les conditions de broyage utilisées sont les suivantes : 2g de mélange de poudre de fer et de nickel (Les composés $Fe_{60}Ni_{40}$ $Fe_{50}Ni_{50}$, et $Fe_{40}Ni_{60}$ sont issus des broyages

respectivement de 1 g de Fer, 1 g de Nickel, et de 1.2 g de Fer, 0.8 g de Nickel, et de 1.4 g de Fer, 0.6g de Nickel), six billes de diamètre de 12 mm (soit un rapport masse des billes/ masse des poudres de 36), 6 heures de broyage à 350 tr/minutes. Cette vitesse de rotation a été choisie pour favoriser le mode « choc directe ». Les vitesses de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglés en utilisant un tachymètre ultrasonore.

Le broyage des poudres $Fe_{1-x}Ni_x$ s'est effectué par des cycles de 30 minutes et 15 minutes de pose. Cette pose permet de prévenir des inconvénients dus à l'augmentation de la température au cours des broyages. Pour chaque broyage, les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement. Il faut éviter le contact brutal de l'oxygène avec les poudres fines pour ne pas les voir s'enflammer ou s'oxyder très rapidement, pour cette raison on ferme et on ouvre nos jarres dans une enceinte sous atmosphère contrôlée d'argon.

II.2. Technique d'oxydation

II.2.1. Préparation des échantillons

Afin de suivre l'influence de la température sur la poudre de l'alliage FeNi, on a procédé à l'oxydation haute température sous air de laboratoire. L'étude du comportement à l'oxydation des trois échantillons préparés par mécanosynthèse a été réalisée grâce à un four de marque Nabertherm (figure II.1) au niveau du laboratoire de physique-chimie des matériaux de l'université Chadli Benjedid El-Tarf. Ce four peut atteindre des températures de 1200°C. Nous avons choisis les températures de 1000°C pour suivre l'oxydation dans cette fourchette de température. Chaque échantillon subit une série de pesée, avec une balance de précision (10^{-4}), avant et après l'introduction dans le four. Une fois l'oxydation terminée, le retour à la température ambiante s'est fait four fermé sous air de laboratoire. Les durées d'oxydation dans le four entre 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 8 heures, 12 heures, 16 heures, 20 heures et 24 heures. Les valeurs pondérales obtenues seront utilisées afin de tracer les courbes cinétiques d'oxydation ($\Delta M/S$) en fonction du temps pour chaque échantillon aux différentes températures.



Figure II.3 : Four de marque Nabertherm

. II.2.2. surface apparente de poudre

Nous avons alors choisi de normaliser les prises de masses par la surface initiale de poudre accessible au gaz en vue de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Cette valeur a été évaluée par le protocole de S. Rebeyrat dans sa thèse en émettant certaines hypothèses. Les hypothèses de la détermination de la surface de poudre en contact avec l'air sont les suivantes :

- ♣ Les grains de poudres sont des particules sphériques de rayon moyen 50 μm . Cette géométrie non seulement facilite la détermination de la surface mais aussi semble raisonnable à la vue des études menées sur l'oxydation de poudres [1].
- ♣ Les particules sont supposées disjointes, la surface de chaque grain est accessible au gaz.
- ♣ Si on connaît la quantité d'échantillon introduite dans la balance, un calcul simple nous permet d'obtenir la surface initiale de poudre accessible à l'air et nos dépouillements seront réalisés à partir de cette valeur.

Soit la surface d'un grain $s = 4.\pi.r^2$ alors si on a N grains, la surface totale sera $S = N.4.\pi.r^2$

Le volume d'un grain sera $v = \frac{4}{3}.\pi r^3$ et sa masse $m = \rho.v$ (où ρ est la masse volumique).

On a alors $N = \frac{\text{masse introduite}}{\text{masse d'un grain}}$ et la surface totale sera : $S = \frac{3 \text{ masse introduit}}{r \rho}$

$S = \frac{3 \text{ masse introduite}}{r \rho}$ Cette surface est une surface apparente et ne représente en aucun cas une mesure de surface spécifique réalisée selon la méthode BET.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains.

La caractérisation de la morphologie des pastilles a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons de la série I est un microscope à balayage de type JEOL JSM 6390, fonctionnant sous une tension de 15 KV.

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement, tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X. Outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes : ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique. Une première utilisation des rayons X pour l'analyse chimique est connue sous le nom de l'analyse élémentaire par fluorescence X. Cette technique permet de savoir quels sont les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne montre pas comment sont organisés ces atomes ni sous quelle forme chimique ils sont. La diffraction de rayons X permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux qui détermine des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Par ailleurs, la diffraction de rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, particulièrement leur taille et leur orientation.

Une forme cristallographique donnée d'un composé chimique est appelée une "phase". En fait, le terme de phase regroupe une quantité de matière homogène, ayant les mêmes caractéristiques physiques et chimiques. La méthode d'analyse s'appelle donc recherche (ou identification) de phases.

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte

appropriée puis illuminée par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.1})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, est égal à 2θ .

Le traitement des diffractogrammes ou spectres de rayons X s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (*American Society for Testing and Materials*), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à reconnaître des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des microdéformations (taux d'écroutissage).

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons Ni₅₀Al₅₀ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE avec une géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) et un incrément angulaire de 0.016° (en 2θ). Le rayonnement utilisé est celui du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0.154056$ nm.

Le développement de la technique de diffraction de rayons X a connu un essor considérable grâce aux progrès fulgurants de l'instrumentation et de l'informatique qui ont contribué à la mise en œuvre de nombreuses méthodes, telles que la méthode de Rietveld, permettant de modéliser les profils de pics d'un spectre de diffraction X et d'extraire plusieurs informations concernant la largeur, la forme et la position du pic.

References

[1] J. H. Zhu, S. J. Geng, D. A. Ballard and Z.G. Lu, M. P. Brady and I.G. Wright, X.D. Zhou and H. Anderson. AGREEMENT NO. DE-FC26-04NT42223, START DATE OCT. 1, 2004

Chapitre III :

Oxydation à

Haute

Température

Chapitre III

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur les poudres de $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ et $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie et oxydées à haut température pendant 24 h à 1000°C sur air de laboratoire sous pression atmosphérique précisé a l'étude du comportement à l'oxydation et diffraction de rayons X.

III.1. Etude du comportement à l'oxydation

III.1.1. Les cinétiques : essai préliminaires

La figure III.1 présente les courbes de prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour les trois alliages binaires de $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ à la température 1000°C sous air de laboratoire à pression atmosphérique. L'analyse de ces courbes a été réalisée en ajustant une loi parabolique complète [1].

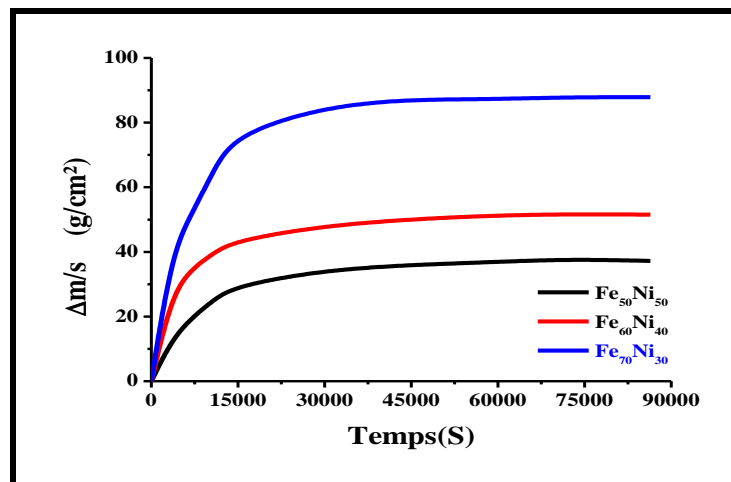


Figure III.1 : Variation de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation à 1000°C des alliages Fe-Ni.

Les courbes ($\Delta M/S$) (figure III.1) obtenues lors de l'oxydation des alliages FeNi ont montrées qu'une loi globalement parabolique permettait de rendre compte des cinétiques expérimentales [2].

A la température de 1000°C , les courbes cinétiques d'oxydation renferment deux stades : Le premier stade d'oxydation, dénoté stade I caractérisée par une prise de masse rapide, correspond à un régime transitoire pendant les premières heures. Le deuxième stade d'oxydation, dénoté stade II durant lequel la prise de masse est plus lente, correspond au régime stationnaire.

A 1000°C, la prise de masse observée sur les échantillons après vingt quatre heures d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel. En effet, la prise de masse observée sur cet échantillon Fe₅₀Ni₅₀, après plus de 24 heures d'oxydation, est deux fois et demie plus faible que celle du Fe₇₀Ni₃₀.

Pour Fe₇₀Ni₃₀, la prise de masse à une étape initiale rapide prononcée, suivie d'une étape régulière très lente après 8 heures d'oxydation (figure. III.1).

Les essais d'oxydation menés à 1000°C présentent deux stades : un premier stade transitoire avec une cinétique à croissance rapide liée probablement à la présence des d'un mélange d'oxydes métastables et stable et un deuxième stade stationnaire associée à la croissance des oxydes stables seulement. Le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni.

III.1.2. La vitesse d'oxydation

L'analyse de ces courbes a été réalisée en ajustant une loi parabolique complète [2] qui permet de suivre l'évolution de la constante de vitesse parabolique k_p (Figure III.2-4). Dans tous les cas, la prise de masse se compose d'une première partie pendant laquelle l'oxydation est plus rapide et d'une deuxième partie pendant laquelle la croissance devient plus lente et la constante de vitesse parabolique est plus stable. Durant cette deuxième période le constant parabolique diminue lentement au cours du temps.

Les figures III.2, IV.3 et III.4 donnent les courbes transformés correspondantes $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t)$, ces courbes permettent de vérifier si la loi cinétique est ou non de type parabolique (on doit avoir des droites) et dans l'affirmation de déterminer les constantes de vitesse parabolique k_{p1} , k_{p2} égale à la pente des droites. Les figures III.2-3, sont représentatives de cette détermination des constantes cinétiques paraboliques des stades 1 et 2 de l'oxydation

Les k_{p1} et k_{p2} qui ont pu être déterminée par régression linéaire. Pour tous les dépouillements, les coefficients des différentes régressions ont été tous proche de 1. On peut cependant remarquer que l'ensemble des courbes peut se décomposé en deux parties linéaires correspondantes à deux pentes k_{p1} et k_{p2} qui apparaissent caractéristiques de la loi cinétique de type parabolique. Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques, k_{p1} , k_{p2} pour les trois échantillons, calculées en ajustant une parabole dans le domaine du régime transitoire et du régime transitoire stationnaire des courbes de prise de masse sont reportées le tableau III.1.

Tableau III.1 : Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation.

| (mg ² .cm ⁴ /s) | kp ₁ | kp ₂ |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Fe ₅₀ Ni ₅₀ | 1.2852 10 ⁻¹² | 1.062110 ⁻¹³ |
| Fe ₆₀ Ni ₄₀ | 1.3375 10 ⁻¹¹ | 1.1545 10 ⁻¹² |
| Fe ₇₀ Ni ₃₀ | 4.6601 10 ⁻¹¹ | 1.2019 10 ⁻¹² |

La vitesse d'oxydation est sensiblement plus rapide pendant les premières d'oxydation (Stade I), suivi d'une diminution progressive (Stade II). Ces constantes confirment que le deuxième stade observé sur les poudres oxydées correspond à un effet protecteur puisque la vitesse de réaction est plus lente que celle du premier stade. Il y a environ un ordre de grandeur entre les valeurs de kp₂ caractéristiques des deux stades observés sur les poudres Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₇₀Ni₃₀ rendant particulièrement visible l'effet protecteur de l'augmentation de la teneur du nickel sur l'oxydation à ces températures.

Pour les trois alliages FeNi, à 1000°C, les cinétiques d'oxydation deviennent rapidement paraboliques et la constante de vitesse parabolique kp varie peu au cours du temps. La première partie des courbes, caractérisée par une prise de masse rapide, correspond à un régime transitoire. La seconde partie, durant laquelle la prise de masse est plus lente et le kp se stabilise, correspond au régime stationnaire. Tous les oxydes de fer stables (FeO) possibles peuvent se former au cours du régime transitoire, ainsi que les oxydes instables (magnétite (Fe₃O₄) et de maghémite (γ-Fe₂O₃), le régime stationnaire est, quant à lui, contrôlé par la croissance des oxydes stable (L'hématite α-Fe₂O₃ et le spinelle NiFe₂O₄).

On constate, clairement, que durant les premiers stades d'oxydation, la vitesse d'oxydation est sensiblement rapidement parabolique $kp_1 = 1.2833 \cdot 10^{-12} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. On observe la seconde partie, durant laquelle la prise de masse est plus lente et le kp se stabilise (une faible évolution) $kp_2 = 1.0656 \cdot 10^{-13} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

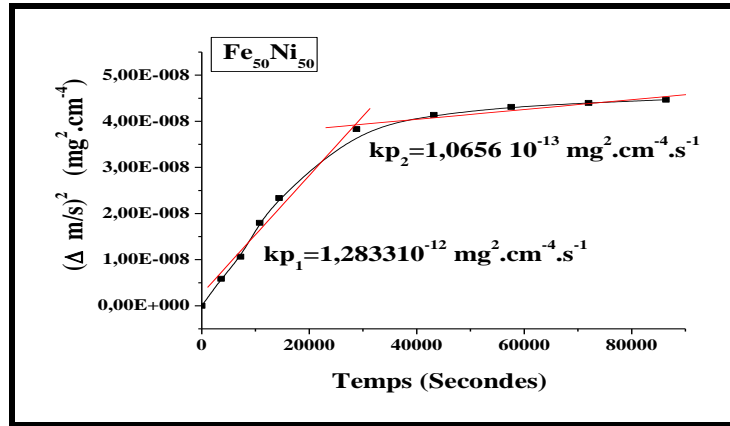


Figure III.2 : Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C a) Fe₅₀Ni₅₀.

De même pour l’oxydation de Fe₆₀Ni₄₀, la vitesse d’oxydation est rapide dans la région 1 et atteint $1.3375 \cdot 10^{-11} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ au bout de début de temps de l’oxydation, respectivement. On remarque que la vitesse d’oxydation est plus lente dans la région 2 $kp_2 = 1.154510^{12} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

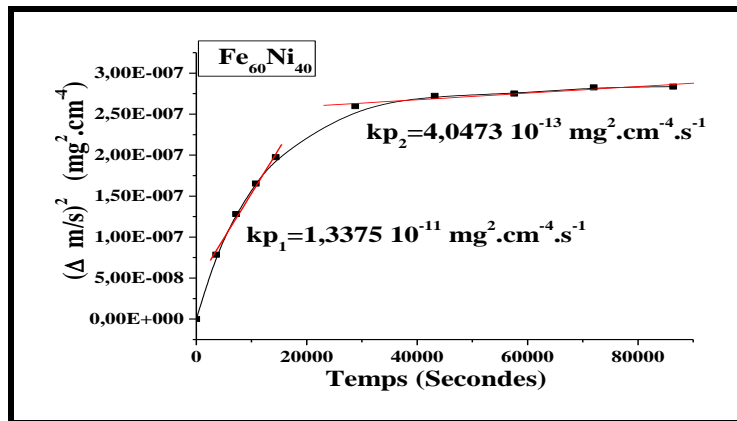


Figure III.3 : Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C b) Fe₆₀Ni₄₀

On remarque que cette résultat de kp_1 et kp_2 de région 1 et 2 de Fe₅₀Ni₅₀, et la résultat de kp_1 et kp_2 de région 1 et 2 de Fe₆₀Ni₄₀ sans plus proche.

Par ailleurs pour l’oxydation Fe₇₀Ni₃₀ sa vitesse d’oxydation est plus rapide dans la région 1 de $kp_1 = 4.66013 \cdot 10^{-11} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ que la vitesse d’oxydation dans la région 1 de autre alliage (Fe₅₀Ni₅₀ et Fe₆₀Ni₄₀) et on remarque que le deuxième stade observé sur les poudres oxydées correspond à un effet protecteur puisque la vitesse de réaction est plus lente que celle du premier stade avec $kp_2 = 1.2019 \cdot 10^{-12} \cdot \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

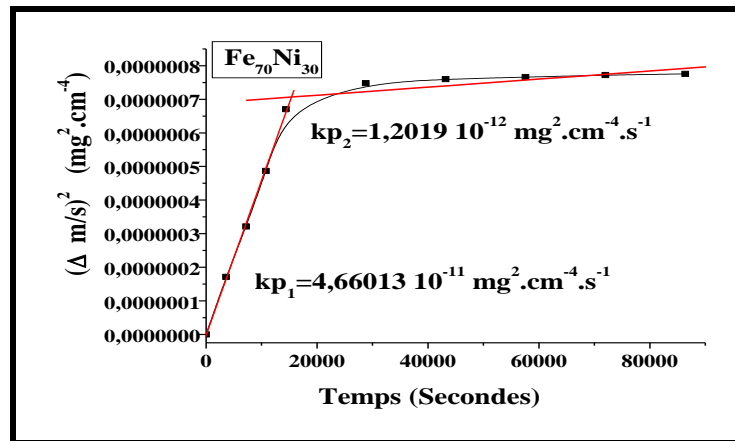


Figure III.4 : Courbes transformés des poudres oxydées à 1000°C c) Fe₇₀Ni₃₀

III.2. Etude par diffraction de rayons X :

Pour caractériser la structure des poudres issues du processus d'oxydation a haut température, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Il nous donne la possibilité d'enregistrer un nombre suffisant de réflexions pour caractériser les poudre oxydées a (1 h, 2h, 3h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h, 24h) sont représentés dans la figures III.5. Les diffractogrammes ont classe verticalement pour permettre une bonne observation et comparaison.

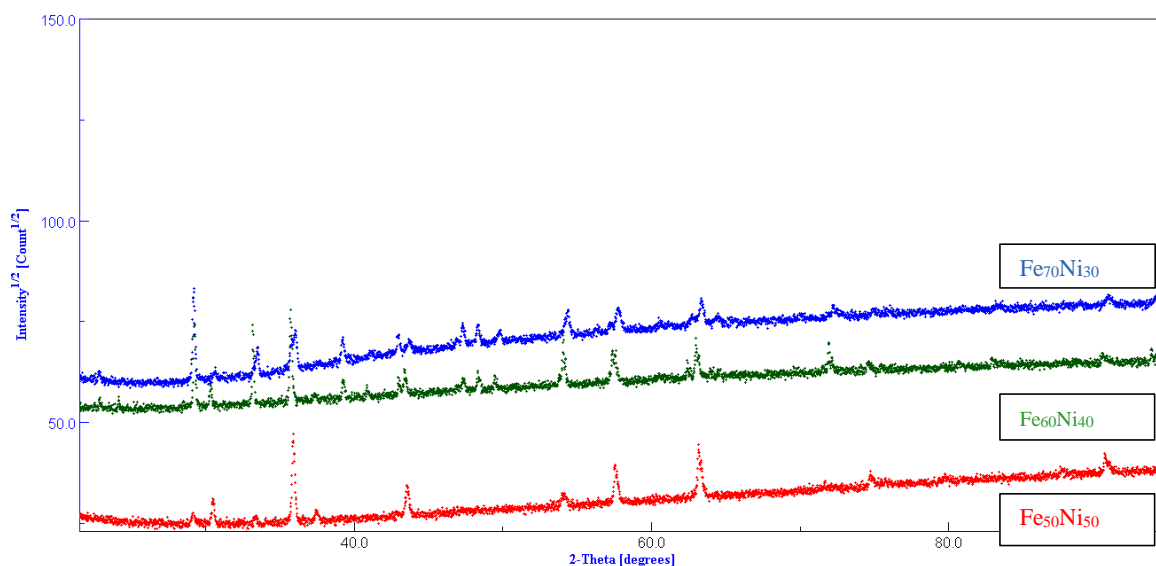


Figure III.5 : Diffractogrammes des différents mélanges FeNi (Fe₅₀Ni₅₀, Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀) oxydées pendant 24 heures sous air à 1000°C.

La figure III.5 présente l'évolution de la formation du composé des analyses par diffraction des rayons X, enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 0 - 90^\circ$ (Cu K α 1, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), réalisées sur les produits de la combustion des échantillons en fonction du

différent temps d'oxydation. Dans ce mode, il est possible de vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics pendant l'oxydation. Les pics de diffraction des précurseurs ont complètement disparus (la disparition des pics de nickel et fer) indiquant une Réaction complète pour tous les cas. Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles. Le déplacement vers les petits angles est dû à la formation de l'oxyde et, également, à l'introduction des contraintes du premier ordre. Après 24 h d'oxydation, les diffractogrammes présentes pratiquement les mêmes pics de diffraction dans les mélanges $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$. Par comparaison le diffractogramme de rayon X (figure III.5) avec le diffractogramme de rayon X de l'annexe (figure. 2) montre des nouveaux pics après 24 heures d'oxydation. Les phases claire correspond à celle qui sont plus riche en oxygéné en l'occurrence les oxydes.

III.2.1. L'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases présentes. Sur la figure III.6, nous avons représenté le diffractogramme d'échantillon $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ broyés pendant 6 heures et oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C .

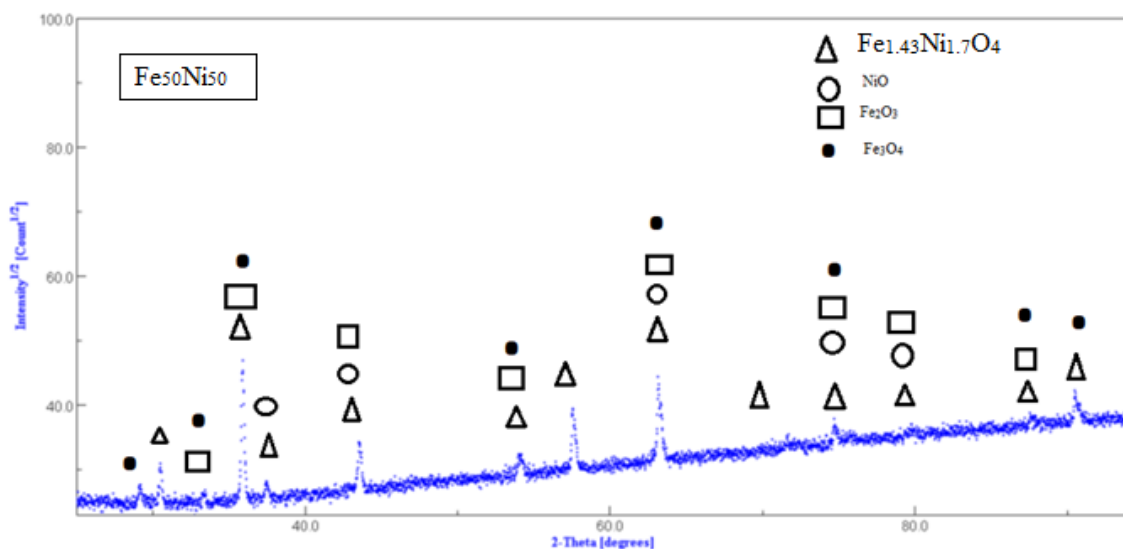


Figure III.6 : Diffractogrammes du mélange $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C .

L'analyse DRX indique la dispersion totale des éléments (fer et nickel) et la présence de plusieurs phases ou oxydes sont : $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$, NiO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . L'indexation de diffractogramme est effectuée grâce aux fichiers ICSD disponibles ou en utilisant le programme Maud base sur la méthode de Rietveld [3-4].

Le tableau III.1 regroupe les phases et les oxydes utilisés pour indexer les pics des diffractogrammes du mélange Fe₅₀Ni₅₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C.

Tableau III.1 : Phases et oxydes de l'alliage Fe₅₀Ni₅₀ broyés pendant 6 h et oxydée pendant 24 h sous air à 1000°C.

| Phases ou oxydes | Système cristallin | Space groupe | Paramètre cristallin |
|---|--------------------|--------------|-----------------------|
| Ni _{1.43} Fe _{1.7} O ₄ | Cubique | Fd-3m :1 | a= 8.3473 |
| NiO | Cubique | Fm-3m | a= 4.1684 |
| Fe ₂ O ₃ | trigonal | R-3c :H | a=5.0356 c=13.7489 |
| Fe ₃ O ₄ | Cubique | Fd-3m :1 | a=8.40 |

III.2.2. Les alliages Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀

Pour la figure III.7 et la figure III.8 qui représente diffractogrammes des mélanges Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ respectivement qui sont broyés pendant 6 heures et oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C.

On observe la dispersion totale des éléments pur de fer et nickel ou broyées et la présence de plusieurs phases ou oxydes sont : Ni_{1.43}Fe_{1.4}O₄, NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, γ-FeNi et Fe₂NiO₄.

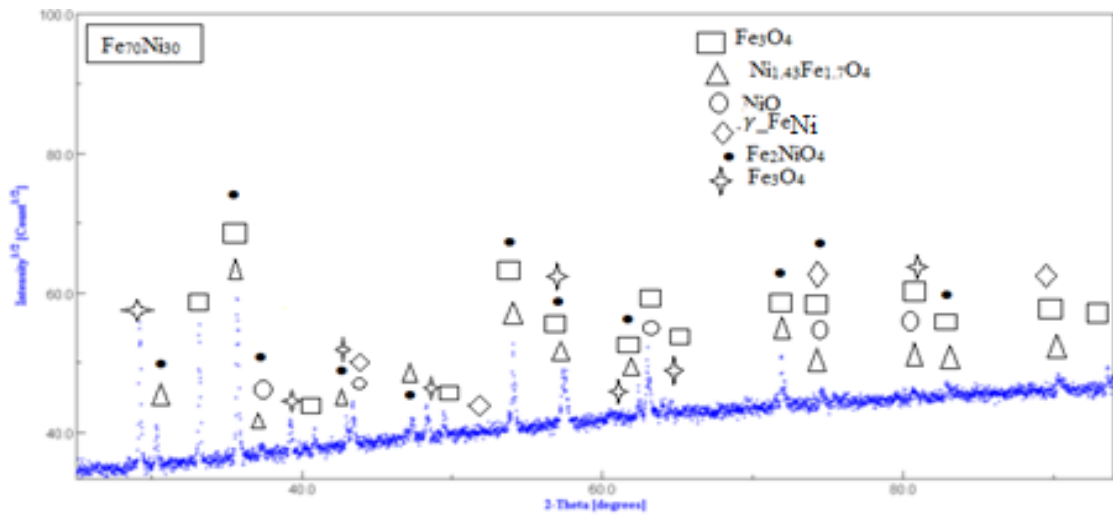


Figure III.7 : Diffractogrammes du mélange Fe₆₀Ni₄₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C.

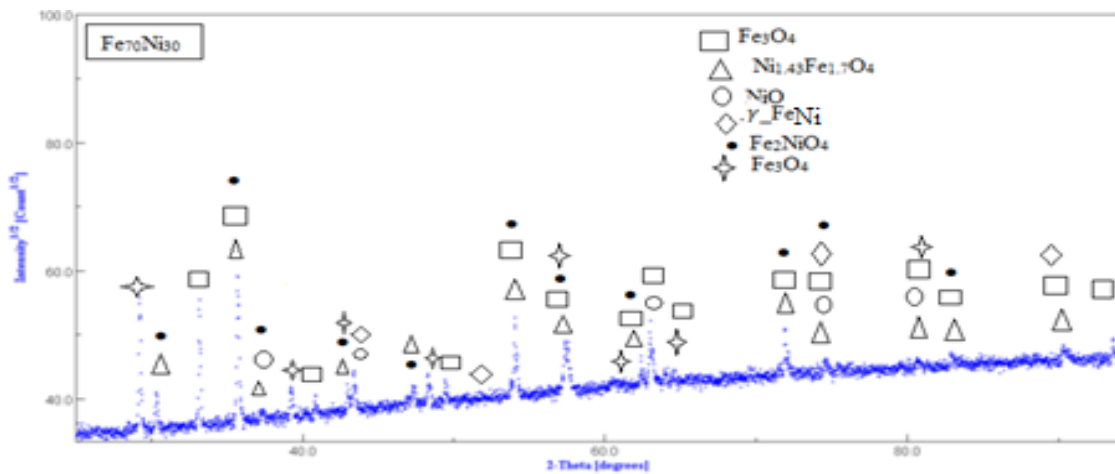


Figure III.8 : Diffractogrammes du mélange Fe₇₀Ni₃₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C.

Le tableau III.2 regroupe les phases et les oxydes utilisés pour indexer les pics des diffractogrammes des mélanges Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ oxydée pendant 24 heures sous air à 1000°C.

Tableau III.2 : Phases et oxydes des alliages Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ broyés pendant 6 h et oxydée pendant 24 h sous air à 1000°C.

| Phases ou oxydes | Système cristallin | Space groupe | Paramètre cristallin |
|---|--------------------|--------------|-------------------------------------|
| Ni _{1.43} Fe _{1.7} O ₄ | Cubique | Fd-3m :1 | a= 8.3473 |
| NiO | Cubique | Fm-3m | a= 4.1684 |
| Fe ₂ O ₃ | trigonal | R-3c :H | a=5.0356 c=13.7489 |
| Fe ₃ O ₄ | Cubique | Fd-3m :1 | a=8.40 |
| γ-Fe Ni | tetragonal | P4/3m | a=2.507 Å b=2.507 Å c=3.581 Å |
| Fe ₂ NiO ₄ | Cubique | Fd-3m :2 | a= 8.35966 |

Par ailleurs, l'amélioration de la résistance à l'oxydation des alliages binaires Fe-Ni riche en nickel (Fe₅₀Ni₅₀) est très probablement due à la formation de la couche de NiO (à côté du substrat) et le spinelle NiFe₂O₄, et une fine couche extérieure de α-Fe₂O₃. Ce comportement a été observé pour les systèmes Fe-50Ni, Fe-55Ni, Fe-60Ni par J. H. Zhu et al. [3].

III.3. Conclusion

Les résultats obtenus sur les alliages Fe₅₀Ni₅₀, Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ broyés pendant 6 h et oxydée pendant 24 h sous air à 1000°C. Les courbes Δm/S obtenues lors de l'oxydation des échantillons Fe et Ni ont montré que la vitesse d'oxydation était sensiblement plus rapide pendant la première heure (étape I), suivi d'une diminution progressive jusqu'à une constante plus lente (étape II) pour tous les échantillons est cela due à la formation de l'oxyde de fer et ces différents phases oxydées.

Les diffractogrammes RX obtenus sur les échantillons ont permis la disparition partielle des pics de diffraction du Fer-Nickel et montrer la formation des nouveaux phases et oxydes.

Référence

- [1] Rabah Chater, Sifi Ghrieb et Daoud Chaanbi, J Revue Synthèse N°23, Octobre 2011
- [2] S; Rebeyrat, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle 2003
- [3] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, 2, 65,1969.
- [4] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletter (IUCr), No.24, 2000.
- [5] D. A. Channing, M. J. Graham, J. of Materials Science, Volume 12, 12, 2475-2487 (1977)

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire sur l'étude des mécanismes de formation des composés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ à fin de la caractérisation structurale des nanomatériaux FeNi obtenus par broyage haute énergie et oxydation à haute température, ces composée sous forme de poudres nanostructurés. L'affinement des diffractogrammes des rayons X par la méthode de Rietveld, nous a apporté de très importantes informations sur le mécanisme et la cinétique de formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$.

Dans notre travaille on baser sur l'étude de l'oxydation des alliages binaire des composés $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$; on fait d'abord l'étude des résultats de broyage mécanique a haut énergie de ces poudre qui son broyées par le broyeur planétaire (FRITISH PULVERISETTE 7 Premium line), à haute densité énergétique pendant 6 heures.

Nous avons effectué des essais d'oxydation à haute température sur trois alliages binaires FeNi à 1000°C , dans une atmosphère d'air de laboratoire et à pression atmosphérique. Les courbes $\Delta m/S$ obtenues lors de l'oxydation des échantillons FeNi ont montrés que la loi parabolique permettait de rendre compte des cinétiques expérimentales. Les essais d'oxydation menés à 1000°C présentent deux stades : un premier stade transitoire avec une cinétique à croissance rapide liée à la présence d'un mélange d'oxydes stable et métastables et un deuxième stade stationnaire associée à la croissance des oxydes stables. Il est clairement établi que le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel, pour l'oxydation initiale et régulière d'étape.

L'analyse par diffraction de rayons X montre que l'oxydation à haute température du mélange $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ broyées, la dispersion totale des éléments (fer et nickel) et la présence de plusieurs phases ou oxydes sont : $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$, NiO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

Dans les mélanges $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$, il est observé la dispersion totale des éléments pur de fer et nickel ou broyées et la présence de plusieurs phases ou oxydes sont : $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$, NiO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}$ et Fe_2NiO_4 .

Cette étude offre quelques perspectives particulièrement intéressantes. En premier lieu, Les principaux résultats devront concerner dans un premier temps la caractérisation de la couche superficielle des poudres oxydées par MEB et MET pour permettre de préciser la nature des oxydes formés en fonction de la composition des alliages. Nous pourrons ainsi préciser la teneur minimale de Nickel nécessaire pour bloquer l'oxydation du fer et le rôle de l'ajout du bore ou chrome sur la cinétique d'oxydation.

L'influence de l'effet de température sur la cinétique d'oxydation sur les différents alliages est envisagée afin de pouvoir tracer le diagramme d'Arrhenius pour situer et préciser les régions correspondantes des oxydes stables et métastables et les comparer avec la littérature. Les procédés utilisés pour réaliser des matériaux selon les techniques de métallurgie des poudres (mécanosynthèse) peuvent être améliorés. Principalement, les grains de poudres devraient présenter des tailles de particule et des surfaces uniformes avec des temps de broyage plus lents.

Annexe

Annexe A

Pour l'étude d'oxydation à haut température des échantillons nanocristallins de formule générale $Fe_{100-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$). Il faut d'abord de fait une l'étude morphologique structurale et microstructurale des composés $Ni_{50}Fe_{50}$, $Ni_{60}Fe_{40}$ et $Ni_{70}Fe_{30}$ élaboré par méthode de synthèse : broyage à haute énergie, par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X en utilisant le programme Maud basé sur la méthode de Rietveld pour l'ajustement des profils des pics de diffraction.

Les résultats expérimentaux obtenus lors du broyage mécanique haute énergie des mélanges des poudres $Fe_{50}Ni_{50}$, $Fe_{60}Ni_{40}$ et $Fe_{70}Ni_{30}$ sont présentés dans ce paragraphe :

1. Morphologie des particules de poudre

Au cours du processus de broyage, les particules de poudres, prises entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fractures et de soudages (figure. 1).

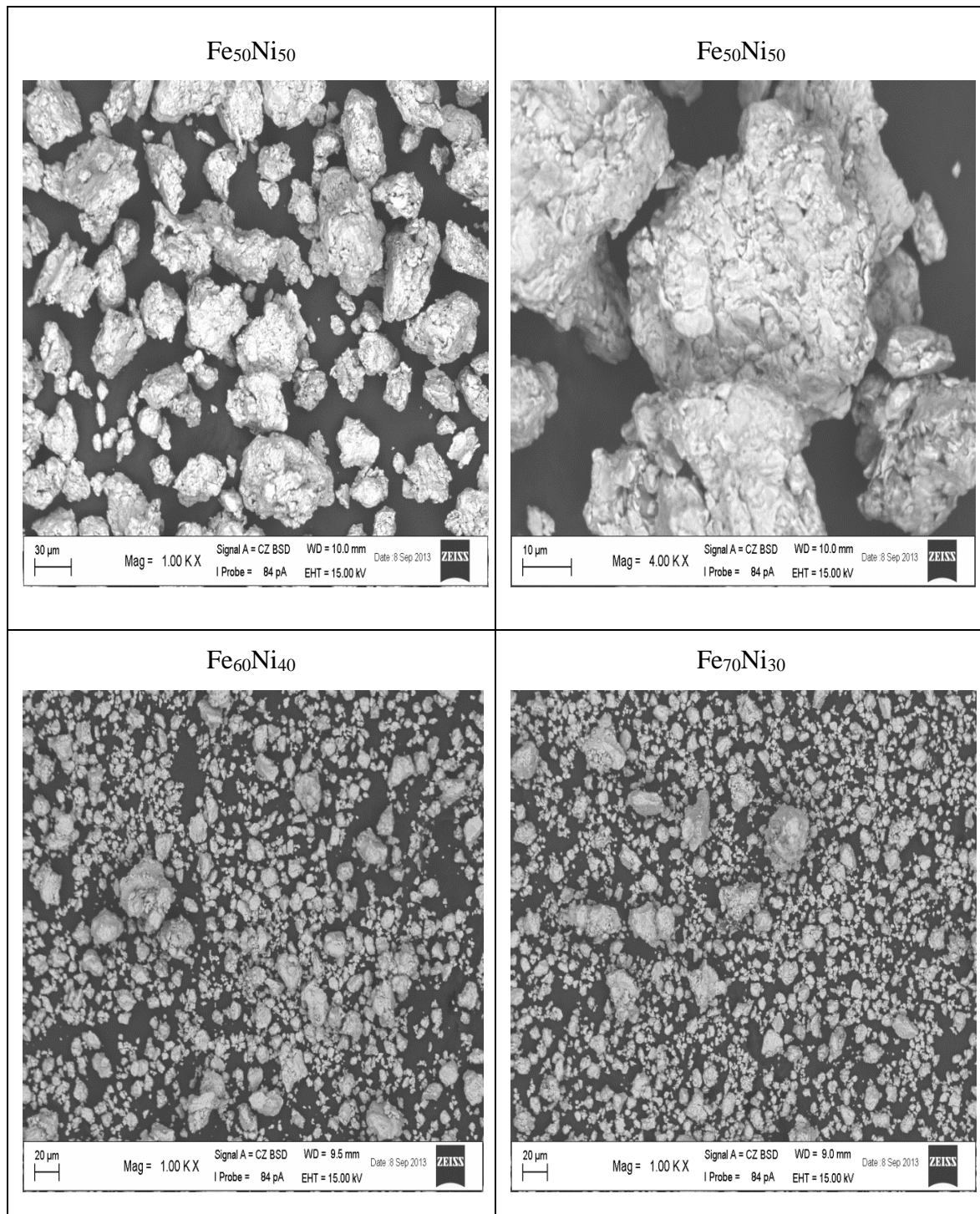


Figure. 1 : Evolution de la morphologie des particules de poudre broyée 6 h des mélanges Ni₅₀Fe₅₀, Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀.

2. Etude par diffraction de rayons X

La principale méthode utilisée pour l'investigation de la formation des phases, leurs structures et microstructures est la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure. 2 des mélanges nanocristallins de formule générale $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ avec ($x=30, 40, 50\%$).

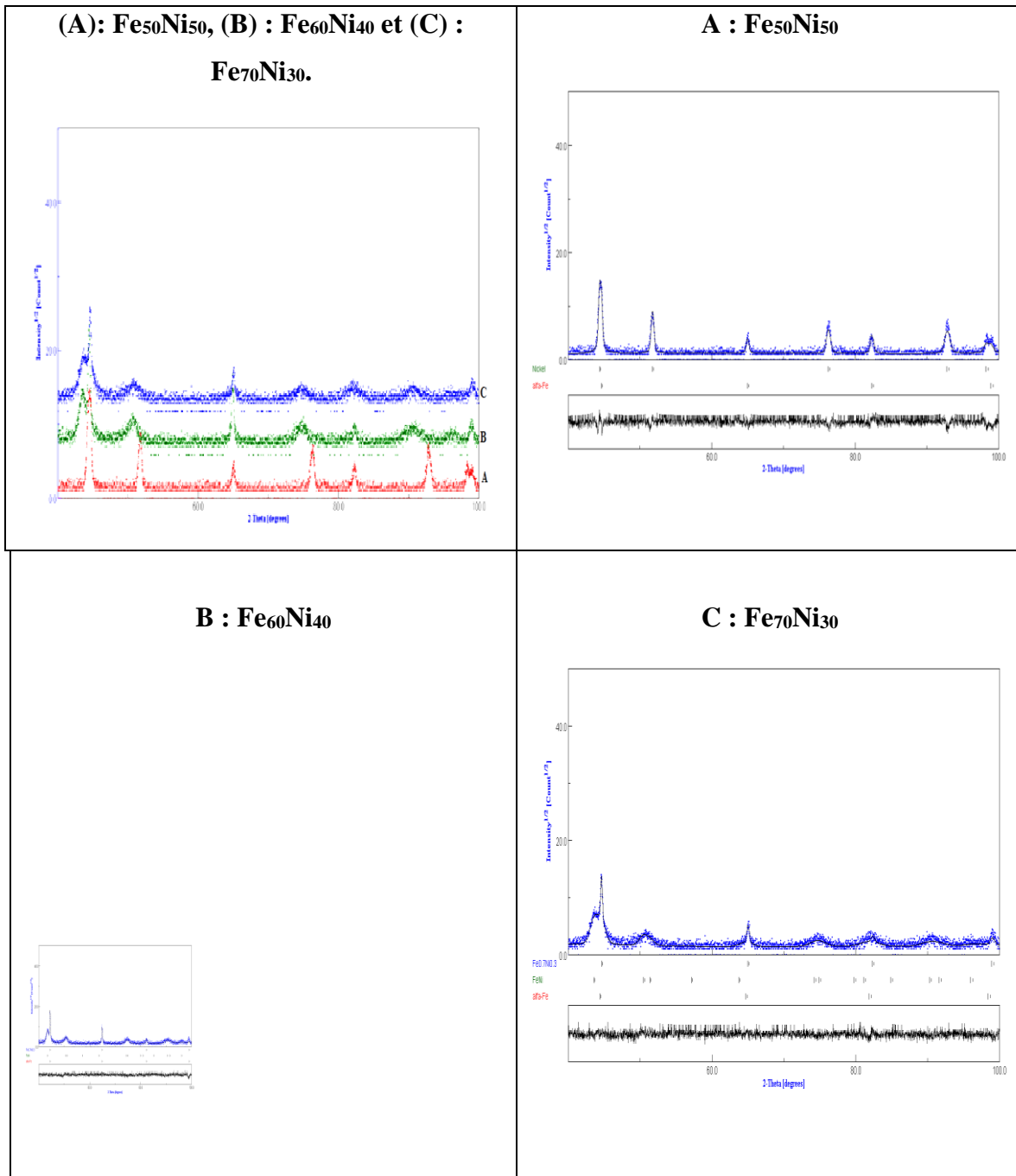


Figure. 2 : Diffractogrammes des différents mélanges FeNi broyés pendant 6 heures, (A) : Fe₅₀Ni₅₀, (B) : Fe₆₀Ni₄₀ et (C) : Fe₇₀Ni₃₀.

2.1. Pourcentages volumique des phases

L'évolution des différents pourcentages volumiques des mélanges $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ élaboré par mécanosynthèse pendant 6 h (tableau 1) :

| Les alliages | Phase | Pourcentage des phases % | Erreur de Pourcentage des phases |
|--------------------------------|------------|--------------------------|----------------------------------|
| $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ | Nickel | 58,7195 | 0,4986 |
| | alfa-Fe | 41,2805 | 0,6945 |
| $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ | alfa-Fe | 18,4116 | 1,7415 |
| | FeNi | 58,3563 | 5,2859 |
| | Fe0.7Ni0.3 | 23,2321 | 2,1170 |
| $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ | alfa-Fe | 45,2952 | 2,7950 |
| | FeNi | 33,9265 | 2,1033 |
| | Fe0.7Ni0.3 | 20,7782 | 1,2936 |

2.1. Analyse structurale

2.1.1. Les paramètres cristallins

Le tableau 2 montre l'évolution du paramètre de maille des phases, qui existé dans les alliages Fe₅₀Ni₅₀, Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ élaboré par broyage mécanique.

| Les alliages | Phase | a | Δa | c | Δc |
|-----------------------------------|------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|
| Fe ₅₀ Ni ₅₀ | Nickel | 0,3528 | 0,2145.10 ⁻⁴ | / | / |
| | alfa-Fe | 0,2866 | 0,2030.10 ⁻⁴ | / | / |
| Fe ₆₀ Ni ₄₀ | alfa-Fe | 0,2859 | 4,3492. 10 ⁻⁴ | / | / |
| | FeNi | 0,2563 | 5,2650.10 ⁻⁴ | 0,3551 | 6,4824. 10 ⁻⁴ |
| | Fe0.7Ni0.3 | 0,2859 | 4,9381.10 ⁻⁴ | / | / |
| Fe ₇₀ Ni ₃₀ | alfa-Fe | 0,2888 | 2,3688.10 ⁻⁴ | / | / |
| | FeNi | 0,2560 | 2,1215.10 ⁻⁴ | 0,3565 | 5,0617.10 ⁻⁴ |
| | Fe0.7Ni0.3 | 0,2876 | 1,7628.10 ⁻⁴ | / | / |

2. Analyse microstructurale

Les paramètres microstructuraux moyens, D et τ , déterminés par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X sont montrés, en fonction du composition chimique, sur le tableau. 3.

| Les alliages | phase | D (nm) | ΔD (nm) | τ (%) | $\Delta\tau$ (%) |
|-----------------------------------|------------|----------|-----------------|------------------------|------------------------|
| Fe ₅₀ Ni ₅₀ | Nickel | 183,3372 | 0,2949 | 0,1617 | $0,6372 \cdot 10^{-3}$ |
| | alfa-Fe | 148,0347 | 1,6030 | 0,1107 | $0,6372 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe ₆₀ Ni ₄₀ | alfa-Fe | 112,8739 | 1,3496 | $1,9742 \cdot 10^{-2}$ | $5,9663 \cdot 10^{-4}$ |
| | FeNi | 43,9775 | 1,9879 | 0,6849 | $7,9129 \cdot 10^{-4}$ |
| | Fe0.7Ni0.3 | 79,1099 | 0,9535 | $6,0841 \cdot 10^{-2}$ | $4,4548 \cdot 10^{-4}$ |
| Fe ₇₀ Ni ₃₀ | alfa-Fe | 70,5906 | 1,4538 | 01,10 | $1,0692 \cdot 10^{-2}$ |
| | FeNi | 134,7696 | 2,7209 | $9,7516 \cdot 10^{-2}$ | $9,3329 \cdot 10^{-4}$ |
| | Fe0.7Ni0.3 | 565,2244 | 9,1527 | 0,1483 | $2,067 \cdot 10^{-4}$ |

Annexe B

1. Méthode de Rietveld

1.1. Introduction

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction. Développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les variables utilisées dans l'algorithme de Rietveld sont les caractéristiques instrumentales, les paramètres microstructuraux (taille des cristallites, microdéformations) et structuraux (paramètres cristallins, positions des atomes, paramètres d'agitation thermique) de l'échantillon étudié [1].

1.2. Profils des raies de diffraction

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $g(x)$:

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x - y)dy \quad (1)$$

1.3. Contribution Instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :

- La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source ;
- La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes et la mauvaise planéité de l'échantillon ;
- Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la Diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti :

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2)$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ .

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne. C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux.

La fonction gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2} \quad (3)$$

La fonction lorentzienne est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2)} \quad (4)$$

La fonction de Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\} \quad (5)$$

Où erf est la fonction d'erreur complexe : $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ (6)

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

1.4. Analyse microstructurale

Elle nécessite la connaissance du profil $f(2\theta)$ de l'échantillon. Cette fonction est obtenue par déconvolution par la méthode de Stokes qui consiste à développer $g(2\theta)$ et $h(2\theta)$ en séries de Fourier et d'utiliser ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (7)$$

Où F , G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f , g et h ; n est l'ordre de la diffraction.

Ensuite, $f(2\theta)$, qui est obtenue à partir de la transformée de Fourier de $F(n)$, est développée en séries de Fourier par la méthode de Warren-Averbach (Warren 1969, Delhez *et al.* 1982).

Dans les procédures d'affinement de profil, l'ajustement est réalisé à l'aide d'une fonction analytique Pseudo-Voigt qui se définit comme la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne de largeurs respectives Γ_G et Γ_L :

$$\Phi = \eta L(2\theta, \Gamma_L) + (1 - \eta) G(2\theta, \Gamma_G)$$

où L et G sont les composantes lorentzienne et gaussienne respectivement et Γ_L , Γ_G leurs largeurs à mi-hauteur respectives.

La largeur intégrale β est alors définie par :

$$\beta = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (9)$$

Le paramètre de mélange $\eta = \frac{\Gamma_L}{\beta}$, qui définit la forme du pic entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), peut varier avec l'angle de diffraction 2θ . Les composantes gaussienne et lorentzienne peuvent être directement reliées aux paramètres microstructuraux de l'échantillon. La taille des cristallites D et le taux de microdéformations τ sont donnés par :

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (10)$$

et

$$\tau = \frac{\beta_G \cot g\theta}{2\sqrt{2\pi}} \quad (11)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les paramètres ajustés lors de l'affinement sont alors D et τ .

Dans le calcul de la taille des cristallites, la distribution des contraintes est supposée isotrope. Dans le cas où la contribution de l'échantillon devient anisotrope, l'élargissement des pics n'est plus une simple fonction de l'angle de diffraction mais dépend également de la direction (hkl).

1.5. Méthodes d'ajustement de profils

1.5.1. Affinement de structure par ajustement de profil total

En 1969, Hugo Rietveld [2] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe plusieurs méthodes basées sur le calcul *ab-initio*.

La procédure d'affinement minimise, par méthodes des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \{y_{obs_i} - y_{calc_i}\}^2 \quad (12)$$

Où $w_i = 1/y_{obs_i}$ est la pondération affectée à l'observable y_{obs_i} (nombre de coups observés au Pas i) dont y_i est l'écart type.

Pour les affinements par moindres carrés, le poids statistique est égal à $1/y_{obs_i}$, alors Que pour un affinement par maximum de vraisemblance, il vaut $1/y_{calc_i}$.

y_{calc_i} est le nombre de coups calculés au pas i et défini par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_l s_l \sum_k m_{lk} L_{plk} o_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T \quad (13)$$

où l : indice de sommation sur les différentes phases en présence ;

k : indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ;

S_l : facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées ;

m_{lk} : facteur de multiplicité de la k^{ième} réflexion ;

L_{plk} : facteur de polarisation (et de Lorentz) ;

O_{lk} : facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle ;

F_{lk} : facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique) ;

T : facteur d'absorption ;

Ω_{ilk} : fonction de profil expérimental décrivant les pics.

La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs de confiance, qui déterminent la qualité du traitement :

$$\text{Le résidu de profil pondéré : } R_{WP} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i \{y_{obs_i} - y_{calc_i}\}^2}{\sum_i w_i \{y_{obs_i}\}^2}} \quad (14)$$

$$\text{Le résidu de profil non pondéré : } R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (15)$$

Où y_{obs_i} est l'intensité intégrée observée de la $i^{\text{ème}}$ réflexion.

$$\text{Elle s'écrit : } I_{obs_i} = \sum_k I_{calc_k} \Omega_{ik} \frac{y_{obs_k} - y_{b_k}}{y_{calc_k} - y_{b_k}} \quad (16)$$

On utilise parfois le "R" facteur de structure défini par :

$$R_F = \sum_i \left| \sqrt{I_{obs_i}} - \sqrt{I_{calc_i}} \right| / \sum_i \sqrt{I_{obs_i}} \quad (17)$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i W_i (y_{obs_i})^2}} \quad (18)$$

Le test statistique de l'ajustement noté g.o.f. (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad (19)$$

avec $N - P + C$: nombre de degré de liberté.

N : nombre d'observations indépendantes.

P : nombre de paramètres ajustés.

C : nombre de contraintes entre ces paramètres.

M : fonction à minimiser.

La méthode de Rietveld permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X, de neutrons ou de rayonnement synchrotron sur poudre, la structure cristallographique des composés, en connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié. La principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Celui ci peut empêcher une séparation convenable des contributions de réflexions voisines et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

1.5.2. Enregistrement et affinement des diffractogrammes de rayons X

Les diagrammes de rayons X ont été analysés à l'aide du programme Maud (Materials analysis Using Diffraction) [3], basé sur la méthode de Rietveld [3], qui permet une caractérisation moyenne du matériau. Tous les paramètres sont affinés en adoptant la méthode des séries de Fourier traitant simultanément l'analyse structurale et microstructurale. De plus, le programme *Maud* prend en considération l'anisotropie de forme des particules de poudres. Dans les analyses effectuées, nous avons suivi en particulier la position des pics et leur largeur à mi hauteur. Utilisant ces deux paramètres, nous avons pu caractériser le degré de formation l'alliage pendant le processus de broyage et estimer la taille des cristallites.

References

- [1] A. Boule, O. Masson, and R. Guinebretière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in 'Diffraction analysis of the microstructure of materials', E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag, 505,68 (2004).
- [2] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, 2, 65,1969.
- [3] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletter (IUCr), No.24, 2000.