

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

Synthèse et Caractérisation du Composé Binaire Cr-P

Présenté par :
M^{elle} BERREBIB Samira

Dirigé par :
Pr. TEBIB Wassila

Jury de soutenance :

Dr. BENAÏSSA Sihem	Présidente	M.C.B.	Université - El Tarf
Dr. TEBIB Wassila	Rapporteur	Prof.	Université - El Tarf
M ^{elle} BRINIS Marwa	Co -Rapporteur	Doct.	Université - El Tarf
Dr. BENSEBAA Zohra	Examinatrice	M.C.B.	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

*Mes remerciements vont tout premièrement à dieu « **ALLAH** » le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid Eltarf.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame **TEBIB Wassila**, Professeur de l'Université Chadli Bendjedid Eltarf, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et confier le sujet de cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Je remercie vivement Mademoiselle **BRINIS Marwa**, Doctorante en physique, membre du LPCM et Co-encadrant de ce travail, pour son aide constante et son amical soutien.*

*Mes profonds remerciements à Madame **BENAISSA Sihem**, Docteur de l'Université Chadli Bendjedid Eltarf, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements à Madame **BENSEBAA Zohra**, Docteur de l'Université Chadli Bendjedid Eltarf, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Madame **BOUKEFFA Saida**, Doctorante en physique et membre du LPCM, pour la remercier infiniment pour les mesures de D.R.X. réalisées ainsi que pour son aide précieuse.*

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

M^{elle} S. BERREBIB

Dédicace

Je dédie cet humble travail à :



*Ma tendre Mère **Layadi Saliha** qui est pour moi la source d'amour, de tendresse et l'exemple de dévouement qui ne cesse de m'encourager.*



*Mon très cher Père **Hori** qui m'inspire le respect et la confiance. Ce travail est le fruit des sacrifices qu'il a consenti pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*



*Mes très chères sœurs : **Meriem, Sonia** et ma belle-sœur : **Djamila***

*Mon cher frère : **Badri** et mon beau-frère : **Berbiti Redouane Chokri***



Mes tantes et oncles paternels, maternels et leurs conjoints.

Mes cousines et cousins.



*Tous les enfants de ma famille : **Roumaissa, Ranim, Iyad, Moaad, Ahmed et Youcef.***



*Mes chères amies : **Nouha, Chaima, Imane, Zahra, Nourhene.***



Samira

*À la mémoire de mes grands-
parents **Fatima, Hodhriya,
Mohamed et Eltaher** Puisse Dieu les
accueillir dans son infinie
Miséricorde.*

*À mon défunt oncle **Youcef** et
toton **Boumezine Amara** Puisse
Dieu vous avoir en sa sainte
miséricorde et que cetravail soit une
prière pour votre âme.*

Sommaire

Liste des Figures.....	05
Liste des Tableaux.....	07
Liste des Symboles.....	08
Introduction Générale.....	10
 Chapitre 1 : Revue Bibliographique	11
 1. LES NANOSCIENCES	11
2. LES NANOTECHNOLOGIES	11
3. LES NANOMATÉRIAUX	12
3.1. Structure des nanomatériaux.....	12
3.2. Classification des nanomatériaux.....	13
3.2.1. Selon leur localisation	13
3.2.2. Selon leur dimension	14
3.2.3. Selon leur source.....	15
3.3. Synthèse des nanomatériaux.....	15
3.3.1. Les différentes approches de synthèse.....	16
3.3.2. Principaux procédés de synthèse.....	16
3.3.2.1. Procédés par voie physique.....	17
3.3.2.2. Procédés par voie chimique.....	18
3.3.2.3. Procédés par voie mécanique.....	18
3.4. Applications des nanomatériaux.....	19
4. LES PHOSPHURES DE CHROME.....	20
4.1. Généralités sur le phosphore.....	20
4.2. Généralités sur le chrome.....	21
4.3. Diagramme d'équilibre du système <i>Cr-P</i>	23
4.4. Structures des phosphures de chrome.....	24
4.4.1. Le phosphure <i>CrP</i>	24
4.4.2. Le phosphure <i>CrP₂</i>	26
5. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE SYSTEME <i>Cr-P</i>	26
6. APPLICATIONS DES ALLIAGES <i>Cr-P</i>	28
7. CONCLUSION	28

Chapitre2 : Revue Technique & Mathématiques	30
1. LE BROYAGE MÉCANIQUE HAUTE ÉNERGIE	30
1.1. Définition du broyage.....	30
1.2. Modélisation du broyage.....	31
1.3. Principe de broyage.....	31
1.3.1. Évolution du broyage.....	32
1.3.1.1.Étape initiale	32
1.3.1.2.Étape intermédiaire	32
1.3.1.3.Étape finale.....	32
1.4. Paramètres de broyage	34
1.4.1. Nature des poudres.....	34
1.4.2. Type de broyeur.....	34
1.4.3. Intensité, Énergie et Vitesse de broyage.....	35
1.4.4. Temps de broyage	36
1.4.5. Température de broyage.....	37
1.4.6. Atmosphère de broyage.....	37
1.4.7. Taux de remplissage et rapport massique.....	37
1.5. Formation des phases par broyage mécanique.....	38
2. ELABORATION DES POUDRES DE PHOSPHURES DE CHROME.....	38
2.1. Conditions d'élaboration.....	38
2.2. Principe de fonctionnement du Retsch PM 400.....	40
3. CARACTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES.....	41
3.1. Conditions de mesure.....	41
3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X.....	42
4. SIMULATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	43
4.1. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes.....	43
4.2. La théorie de Rietveld	44
4.3. Les facteurs de suivi de la qualité d'affinement.....	45
4.3.1. Les facteurs de profil	45
4.4. Paramètres affinés.....	46
4.4.1. Paramètres de maille.....	46
4.4.2. Tailles des grains et taux de microdéformations.....	46
4.4.3. Densité de dislocations.....	47

4.4.4. Probabilité de présence de défauts d'empilement	48
4.4.5. Coefficient de <i>Poisson</i> et module de <i>Young</i>	48
4.4.6. Énergie stockée	48
4.5. Stratégie d'affinement des diffractogrammes de R.X.....	49
5. CONCLUSION.....	49
Chapitre 3 : Résultats et Discussions	50
1. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES.....	50
1.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X.....	50
1.2. Diffractogramme de rayons X du Cr60P40 (mass.%) non broyé.....	51
1.3. Diffractogramme de rayons X du Cr60P40 (mass.%) broyé pendant 1 h.....	52
1.4. Diffractogramme de rayons X du Cr60P40 broyé pendant 2 h.....	56
1.5. Effet du temps de broyage sur les paramètres cristallins.....	57
1.5.1. La phase <i>P</i>	58
1.5.2. La phase <i>Cr</i>	59
1.5.3. La phase <i>CrP</i>	60
1.5.4. La phase <i>CrP₂</i>	61
2. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES.....	61
2.1. Tailles des grains	61
2.2. Taux de microcontraintes	63
2.3. Proportions de phases.....	64
2.4. Probabilité de présence d'antiphases	65
2.5. Densité de dislocations.....	67
2.6. Défauts d'empilement.....	67
3.ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	69
3.1. Coefficient de Poisson et module de Young.....	69
3.2. Énergie stockée.....	70
4. CONCLUSION.....	71
Conclusion Générale.....	72
Bibliographie.....	73
Webographie.....	80
ANNEXE-Production Scientifique-.....	81

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure (1.1)	<i>Variation, à l'échelle nanométrique, de la proportion des atomes en surface avec la taille des particules.</i>	12
Figure (1.2)	<i>Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du Composant / objet / produit considéré.</i>	13
Figure (1.3)	<i>Classification des nanomatériaux selon leur dimension : (a) 0D Sphères et clusters ; (b) 1D nanofibres, nanofils et nanorods ; (c) 2D nanofilms, nanoplaques et réseaux ; (d) 3D nanomatériaux.</i>	14
Figure (1.4)	<i>Les deux approches de synthèse des nanomatériaux.</i>	16
Figure (1.5)	<i>Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules.</i>	17
Figure (1.6)	<i>Diffractogramme de RX et maille conventionnelle de poudre de P rouge.</i>	21
Figure (1.7)	<i>Diffractogramme de RX et maille conventionnelle de poudre de chrome (a) α-Cr, (b) δ-Cr.</i>	22
Figure (1.8)	<i>Diagramme d'équilibre thermodynamique du système Cr-P.</i>	23
Figure (1.9)	<i>Représentation de la maille conventionnelle du CrP et du diffractogramme de RX de sa poudre pure.</i>	25
Figure (1.10)	<i>Variation de l'enthalpie de formation dans le système $\text{Cr}_x\text{P}_{1-x}$.</i>	25
Figure (1.11)	<i>Représentation de maille conventionnelle de la structure CrP_2 et du diffractogramme de RX de sa poudre pure.</i>	26
Figure (2.1)	<i>Mécanisme de déformation par broyage mécanique à billes.</i>	33
Figure (2.2)	<i>Différents types de broyeur : (a) à boulets (b) attriteur, (c) planétaire.</i>	34
Figure (2.3)	<i>Les différents états du broyage, la vitesse de rotation croît de (a) à (c).</i>	35
Figure (2.4)	<i>Pourcentage énergétique à vitesse maximale en comparaison de la taille obtenue et du type de broyeur.</i>	36
Figure (2.5)	<i>Finesse des grains en comparaison du temps et de type de broyeur.</i>	36
Figure (2.6)	<i>Le mécanisme du processus de broyage avec un volume du travail : (a) minimal, (b) complet.</i>	38
Figure (2.7)	<i>Broyeur planétaire type Retsch PM 400.</i>	39
Figure (2.8)	<i>Boîte à gants type Plas-LabsInc.</i>	39
Figure (2.9)	<i>Représentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.</i>	40
Figure (2.10)	<i>Diffractomètre de rayons X type Bruker D8.</i>	41
Figure (2.11)	<i>Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X (a) par les plans cristallins de distance interréticulaire ; (b) Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).</i>	42
Figure (3.1)	<i>Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) en fonction du temps de broyage</i>	51

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure (3.2)	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) non broyé.</i>	51
Figure (3.3)	<i>Représentation des sous spectres des pics les plus intenses, Cr et P, du DRX fité du mélange $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) non broyé et leurs formes de grains.</i>	52
Figure (3.4)	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyé pendant 1 h.</i>	53
Figure (3.5)	<i>Représentation des sous spectres des phases, présentes dans le mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyées pendant 1 h et leurs formes de grains.</i>	54
Figure (3.6)	<i>Représentation de la projection de la structure type A15 du chrome sur l'un des plans du cube de la maille élémentaire</i>	55
Figure (3.7)	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyé pendant 2 h.</i>	56
Figure (3.8)	<i>Représentation des sous spectres des phases présentes dans le mélange $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyé pendant 2 h et leurs formes de grains.</i>	57
Figure (3.9)	<i>Evolution du paramètre de maille «a» de la structure du phosphore en fonction du temps de broyage.</i>	58
Figure (3.10)	<i>Evolution du paramètre de maille « a » de la structure du Cr en fonction du temps de broyage.</i>	59
Figure (3.11)	<i>Evolution des paramètres de maille « a », « b » et « c » de la structure CrP en fonction du temps de broyage.</i>	60
Figure (3.12)	<i>Evolution des paramètres de maille « a », « b » et « c » de la structure CrP2 en fonction du temps de broyage.</i>	61
Figure (3.13)	<i>Evolution de la taille moyenne des grains, $\langle L \rangle$, des structures Cr et P en fonction du temps de broyage.</i>	62
Figure (3.14)	<i>Evolution du taux de microcontraintes, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, des structures Cr et P en fonction du temps de broyage.</i>	63
Figure (3.15)	<i>Evolution des proportions des phases P et Cr en fonction du temps de broyage.</i>	64
Figure (3.16)	<i>Variation des proportions des réactants par rapport aux produits en fonction du temps de broyage.</i>	65
Figure (3.17)	<i>Variation des probabilités de présence d'antiphases en fonction du temps de broyage.</i>	66
Figure (3.18)	<i>Variation de la densité de dislocation des phases : P, Cr, CrP et CrP2 en fonction du temps de broyage.</i>	67
Figure (3.19)	<i>Variation de la probabilité de présence de défauts d'empilement, SFP, dans les phases : P et Cr (a) en fonction du temps de broyage (b) de la densité de dislocation de P.</i>	68
Figure (3.20)	<i>Evolution du coefficient de Poisson des phases Cr et P en fonction du temps de broyage.</i>	69
Figure (3.21)	<i>Evolution de l'énergie stockée, E_s, dans les phases Cr et P en fonction du temps de broyage.</i>	70

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau (1.1)</i>	<i>Température de fusion de quelques phosphures de métaux.</i>	20
<i>Tableau (1.2)</i>	<i>Données cristallographiques des phosphures de chrome.</i>	24

Liste des Symboles

σ :	Contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.
σ_0 :	Contrainte initiale.
K :	Constante dépendante du matériau.
d :	Taille moyenne des grains.
ω :	vitesse de rotation.
θ :	Angle de <i>Bragg</i> .
n :	Ordre de diffraction.
λ :	Longueur d'onde des rayons.
d_{hkl} :	Distance interréticulaire.
h, k, l :	Les indices de <i>Miller</i> .
y_i :	Intensité observée.
y_{ci} :	Intensité calculée.
K :	Indice de <i>Miller</i> pour une réflexion h, k, l .
y_{bi} :	Intensité du fond continu.
S_ϕ :	Facteur d'échelle.
$J_{\phi k}$:	Facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion.
$L_{p\phi k}$:	Facteur de Lorentz.
$O_{\phi k}$:	Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
A :	Facteur d'absorption.
$ F_{\phi k} $:	Facteur de structure.
$\Omega_{i\phi k}$:	Fonction de profil des pics.
R_{wp} :	Facteur de profil pondéré.
R_p :	Facteur de profil non pondéré.
R_{exp} :	Facteur de profil attendu.
G_{OF} :	Goodness of Fit.
N :	Nombre de points de la partie du diagramme affinée.
P :	Nombre de paramètres ajustés.
C :	Nombre des contraintes appliquées.
a :	Arrête ou paramètre de maille.
K :	Constant ($K = 0.9$).
D :	Diamètre d'une cristallite.

Liste des Symboles

θ :	Position angulaire du pic de diffraction
β_f :	Contribution de la Gaussienne
σ :	Déformation relative
ρ :	Densité de dislocations.
b :	Vecteur de Burgers.
$\langle L \rangle$:	Taille moyenne de cristallites.
SFP :	Probabilité de présence des défauts d'empilement (StackingFaultProbability).
α' :	Défauts d'empilement intrinsèques.
α'' :	Défauts d'empilement extrinsèques.
ε :	Défauts de macles.
L_0 :	Longueur initiale.
l_0 :	Largeur initiale.
L :	Longueur après allongement.
l :	Largeur après allongement.
ρ :	Densité de dislocations
E :	Module de <i>Young</i> .
ν :	Coefficient de <i>Poisson</i> .
E_s :	Energie stockée

Introduction Générale

Les chercheurs ont prévu bien avant que les alliages Cr-P seront des matériaux très importants et futuristes (*Tharamani et al, 2004*). En effet, récemment plusieurs études ont montré que le phosphure métallique binaire est un alliage efficace pour l'augmentation de l'activité catalytique (*Du et al, 2020 et Yu, 2021*). En raison de leur excellente conductivité et de leurs propriétés électrocatalytiques exceptionnelles, les phosphures métalliques ont suscité un intérêt significatif dans les domaines de la réaction de dégagement d'oxygène, de la division de l'eau, de la conversion photocatalytique et d'autres domaines.

Ces matériaux peuvent se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré et le choix de la technique d'élaboration. Que ce soit à l'échelle industrielle ou dans le domaine de la recherche scientifique, le broyage mécanique haute énergie est l'une des techniques les plus utilisées. Cette méthode offre de nombreux avantages qui résident dans sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et sa capacité de reproduction.

Le système Cr-P fait l'objet de notre attention car l'ajout de P aux alliages à base de Cr augmente la perméabilité ainsi que la résistance et il diminue la coercivité (*Jiten et al., 2008 ; Antonio et al, 2003*). Le but de notre étude est de comprendre les mécanismes de formation à l'état solide des phosphures de chrome nanostructurés, obtenus par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire type *Retsch PM400*, à partir du dépouillement des diffractogrammes de rayons *X* des poudres obtenues, par simulation de différents paramètres structuraux, microstructuraux et mécaniques, grâce au logiciel *MAUD* (*Materiel Analysis Using Diffraction*).

Ce mémoire se compose d'une introduction générale suivi de trois chapitres, une conclusion générale, une bibliographie et une webographie. Nous présentons dans le premier chapitre des généralités sur les nanomatériaux et les phosphures de chrome. Le second chapitre décrit les conditions expérimentales d'élaboration et de caractérisation des poudres obtenues ainsi que les procédures théoriques de simulation avec les logiciels utilisés. Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Chapitre 1

Revue Bibliographique

Ce chapitre est consacré aux généralités sur les nanomatériaux et les propriétés générales du binaire phosphore de chrome, Cr-P. En fin de ce chapitre nous présenterons les travaux antérieurs réalisés qui touche à l'alliage étudié et ses applications.

1. LES NANOSCIENCES

La définition la plus courante de la nanoscience est l'étude des phénomènes et de la manipulation des matériaux aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés diffèrent considérablement de celles à plus grande échelle (*Sutherland, 2010*). La nanoscience fonctionne à une échelle mille fois plus petite que tout ce qui peut être vu avec un microscope optique. Ce n'est pas seulement une science, mais une plate-forme qui comprend la biologie, la chimie, la physique, la médecine, la science des matériaux et l'ingénierie (*Abraham, 2006*).

2. LES NANOTECHNOLOGIES

Le terme «nanotechnologie» est un terme général qui spécifie les procédés de fabrication et / ou de manipulation de structures à l'échelle nanométrique. L'avantage de travailler à cette échelle est que les éléments ont soit des caractéristiques complètement différentes de celles d'une échelle normale, ou des caractéristiques juste améliorées (*Castillo, 2013*).

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le «nanomonde» - englobe des objets de taille nanométrique, dont certains exhibent des phénomènes et des effets inattendus. Ces fonctionnalités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est également important (*Béland, 2009*).

3. LES NANOMATÉRIAUX

Un nanomatériau peut être défini comme un matériau composé ou constitué de nano-objets dont l'une au moins des trois dimensions physiques varie de 1 à 100 nm présentant des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique (*Gaffet, 2008*). Un nanomètre est un millionième de millimètre, environ cent mille fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain (*Vaishnav, 2016*). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle (*Gaffet, 2006*).

3.1. Structure des nanomatériaux

La structure des nanomatériaux est très différentes des matériaux conventionnels ce qui leur confère des propriétés uniques. En effet, le rapport surface sur volume est très important. La surface développée par un nanomatériau correspondant à l'aire totale en contact avec le milieu extérieur, elle est de la taille de trois terrain de football pour cent grammes de poudres nanométrique. Cette propriété donne lieu à des phénomènes surfaciques tels que la catalyse, l'absorption, et toutes les réactivités chimiques (*Mercier, 2021*).

Les atomes situés sur cette surface présentent des liaisons chimiques pendantes et des contraintes mécaniques différentes de celles du volume. Dans une particule de taille égale à 1 μm , seuls 0,2 % des atomes sont en surface. En revanche, pour des particules de 5 nm, ce sont 50 % de leurs atomes qui sont surfaciques, et pour une taille de 1 nm, 80 %. C'est ce qui fait que les propriétés du matériau nanométrique s'en ressentissent sévèrement, Fig. (1.1).

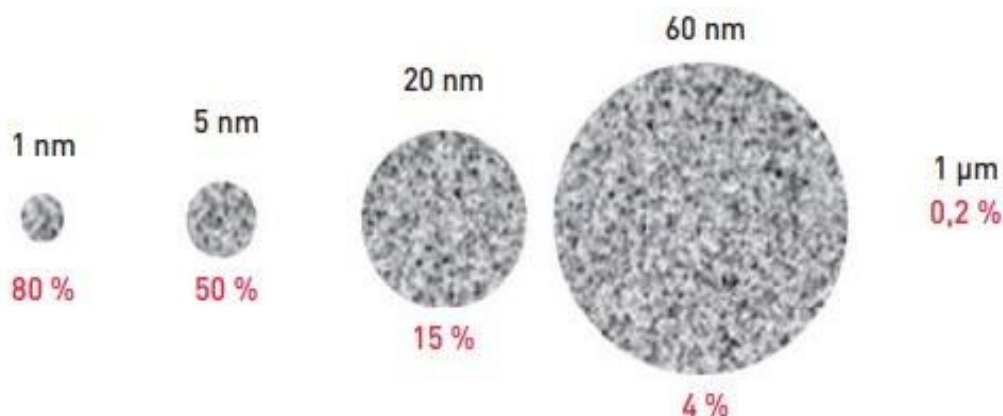


Figure (1.1) : Variation, à l'échelle nanométrique, de la proportion des atomes en surface avec la taille des particules (*Mercier, 2021*).

3.2. Classification des nanomatériaux

3.2.1. Selon leur localisation

Les nanomatériaux peuvent être retracés en trois catégories, Fig. (1.2), selon leur localisation au sein du composant, objet ou produit considéré, des particules libres en suspension ou en renforcement, en volume ou en surface, (Hansen, 2007).

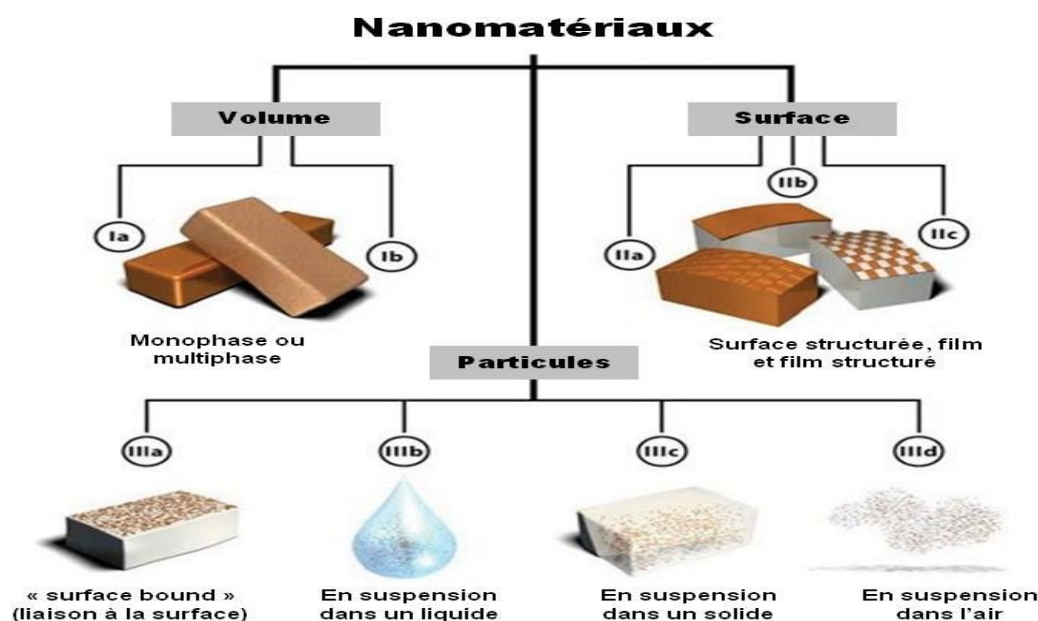


Figure (1.2) : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet / produit considéré (Hansen, 2007).

- Les matériaux nano renforcés : Les nano-objets sont dans ce cas incorporés dans une matrice afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple de renfort pour acquérir une résistance à l'usure supérieure (Gaffet, 2006).
- Les matériaux nanostructurés en surface : Les nano-objets constituent dans cette catégorie les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (Gaffet, 2006).
- Les matériaux nanostructurés en volume : Les nano-objets peuvent aussi être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques (Gaffet, 2006).

3.2.2. Selon leur dimension

L'un des résultats fondamentaux de la science des matériaux est l'idée que la plupart des propriétés des solides dépendent de la microstructure. Une réduction de la dimension spatiale ou un confinement de particules ou quasi-particules dans une direction cristallographique particulière au sein d'une structure conduit généralement à des modifications des propriétés physiques du système dans cette direction. Par conséquent, une autre classification des matériaux et systèmes nanostructurés dépend essentiellement du nombre de dimensions qui se trouvent dans la gamme nanométrique (Goyal, 2018).

Les nanomatériaux produisent un caractère unique avec de nouvelles caractéristiques modifiant la forme et la taille à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux peuvent être de différentes formes caractérisés en fonction de leur dimensionnalité (Kolahalam et al., 2019). Par conséquent, les nanomatériaux sont classés en quatre familles, Fig. (1.3) :

- Matériaux de dimension 0 : ils sont sous forme dispersée, indéterminé ou structurée, comme dans les cristaux liquide pour l'optique ou les fluides magnétiques, Fig. (1.3a)
- Matériaux de dimension 1 : telque les matériaux sous forme de nanotubes ou de nanofils, Fig. (1.3b);
- Matériaux de dimension 2 : dans cette catégorie les matériaux sont sous forme de couche mince, tels que les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique, Fig. (1.3c);
- Matériaux de dimension 3 : ils sont sous forme compacte comme dans le cas des alliages métalliques ou semi-métalliques nanostructurés, Fig. (1.3d).

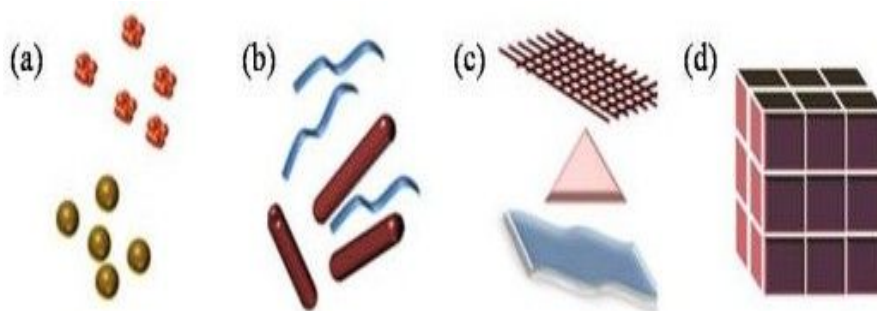


Figure (1.3) : Classification des nanomatériaux selon leur dimension : (a) 0D Sphères et clusters ; (b) 1D nanofibres, nanofils et nanorods ; (c) 2D nanofilms, nanoplaques et réseaux ; (d) 3D nanomatériaux (Vaishnav, 2016).

3.2.3. Selon leur source

Au cours des deux dernières décennies, nous pouvons classer les nanomatériaux selon leur source naturelle ou synthétique. En fait, le domaine des nanotechnologies a produit une large palette de nanomatériaux, dont la plupart sont considérés comme «synthétiques». Mais la sophistication technologique «nano» ne signifie pas toujours «artificiel». En effet, la nature elle-même est un excellent nanotechnologue. Il nous fournit une gamme de particules fines. Ces nanomatériaux sont entièrement naturels et, sans surprise, il y a un intérêt croissant pour le développement de nanoproduits naturels (*Ealias et al, 2017*).

D'une part, lorsqu'on cherche des matériaux nanoscopiques dans l'environnement, on se rend vite compte qu'un bon nombre de nanoparticules naturelles peuvent être trouvées en dehors du domaine de la vie, par exemple des particules nanoscopiques de cendres ou de suie suite à une activité volcanique, des incendies ou d'autres types de combustion (*Lahde et al, 2013*). La précipitation, l'oxydation et la réduction sont également bien adaptées pour transformer des matériaux inorganiques naturels en nanoparticules (*Murr et al, 2006*). Alors que les volcans et les sources minérales reposent sur de simples transformations chimiques pour générer des nanoparticules, les cellules vivantes peuvent recruter tout un arsenal de biotransformations pour éventuellement produire de tels composites (*Brown, 2002*).

D'autre part, les nanoparticules synthétiques sont des particules produites par la nanotechnologie avec une incroyable variété de formes et de propriétés. Elles peuvent être constituées de nanoparticules inorganiques ou organiques. Leur forme (tubulaire, sphérique, lamellaire, fibreuse) et leurs propriétés de surface peuvent varier considérablement. En suspension, selon les conditions, elles peuvent également se présenter sous forme de particules isolées ou d'agrégats (*Chuto et al, 2010*).

3.3. Synthèse des nanomatériaux

Selon les propriétés physiques requises ; la taille, la forme et l'organisation du nano-objet ; sont des paramètres importants à contrôler. Les différentes techniques d'élaboration de nano-objets sont classiquement divisées en deux catégories selon l'approche de synthèse et son procédé qu'elle soit de type ascendant ou descendant (*Matsui, 1997*).

3.3.1. Les différentes approches de synthèse

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon deux approches différentes, Fig. (1.4). La première méthode dite « ascendante » (bottom-up) et la deuxième dite « descendante » (topdown). L'approche ascendante issue de l'ingénierie chimique se résume à ordonner la matière atome par atome, ou molécule par molécule pour construire des nano-particules (NPs) avec des propriétés contrôlées, ce processus est similaire à celui observé dans la nature, le monde du vivant c'est formé par l'autoassemblage de composés élémentaires. Tout à fait complémentaire, l'approche descendante issue de l'industrie de la microélectronique, est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille pour intégrer un maximum de composants dans une surface donnée (Ayachi, 2015).

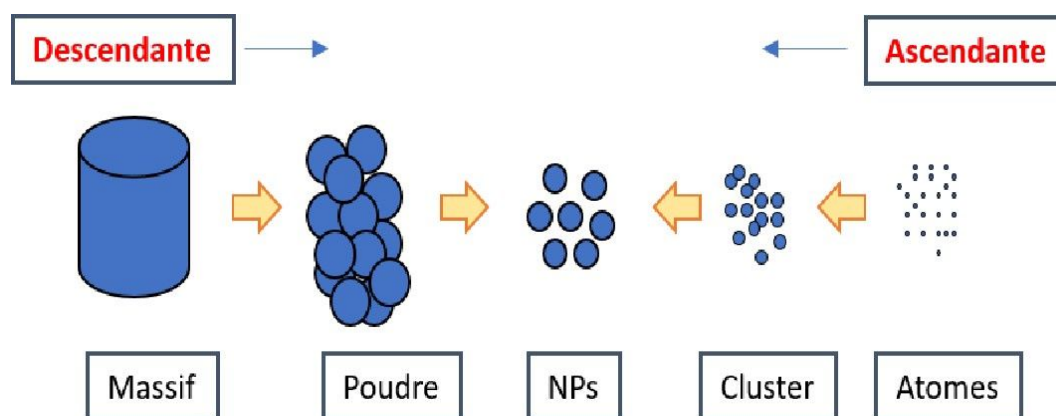


Figure (1.4) : Les deux approches de synthèse des nanomatériaux (Costanzo et al., 2017).

Les deux méthodes ont tendance à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. L'approche « ascendante » paraît plus abondante en termes de type de matériau, de diversité de structures et de contrôle des nano-états (taille, dispersion de taille, position moléculaire, phase). L'approche « top down » permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes, mais il est plus difficile de contrôler le nano-état tels que la dispersion de taille, les défauts structurels et le déséquilibre de phase (Wang et al., 2004).

3.3.2. Principaux procédés de synthèse

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, d'autres méthodes de production sous arc électrique laser, plasma ou micro-ondes ont permis

d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en trois grandes catégories :

- Procédés d'élaboration par voie physique,
- Procédés d'élaboration par voie chimique,
- Procédés d'élaboration par méthode mécanique.

Quelques exemples parmi les procédés, Fig.(1.5), les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano objets sont présentés ci-après (Noel, 2006).

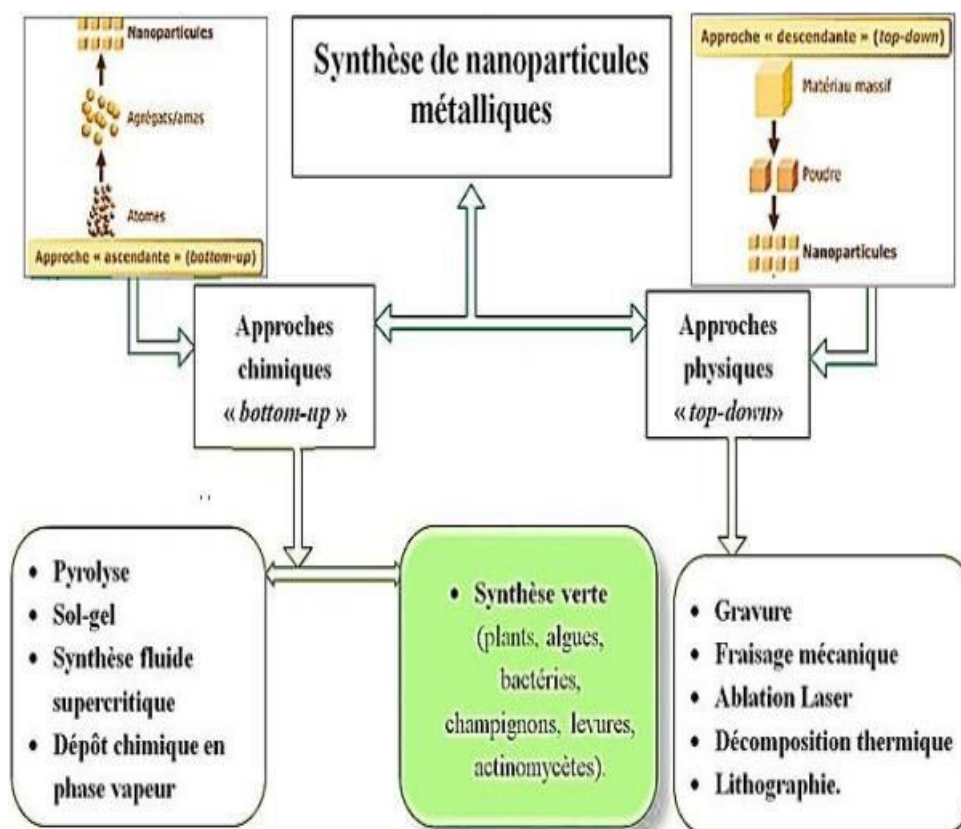


Figure (1.5) : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules (Ricaud, 2012).

3.3.2.1. Procédés par voie physique

Physiquement, la production de nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur, Fig. (1.5), extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Généralement la vapeur solide à former est refroidie par collisions avec un gaz inerte et le matériau est collecté sur une

paroi froide. Une autre méthode d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'effet des micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par dépôt physique en phase vapeur (*PVD*) ou par croissance épitaxiale. Enfin, les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique (*Boudinar, 2011*).

Les méthodes physiques fournissent une plus grande variété de matrices hôtes et peuvent contrôler plus facilement la taille, la forme, la composition et l'environnement local des nanoparticules, quelle que soit la matrice. Cependant, ils nécessitent un équipement plus lourd et, dans la plupart des cas, n'autorisent que des matériaux sous forme de films synthétiques (*Wood, 1993*).

3.3.2.2. Procédés par voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : la méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur (*CVD*). Le procédé sol gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». En bref, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères d'un diamètre de quelques nanomètres. Par la suite, ce «sol» peut être transformé en un réseau de viscosité infinie par une réaction chimique, appelée «gel». Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide, qui peut produire des composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique sous diverses formes structurales, telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules (*Brinker, 1990*).

Le dépôt chimique en phase vapeur (*CVD*) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des films minces. Dans un procédé *CVD* typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt souhaité. Les expériences menées par cette technique permettent de synthétiser un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que des nanofils de silicium (*Yu et al., 1998*).

3.3.2.3. Procédés par voie mécanique

Ce procédé est également appelé "mécanosynthèse" et a été développé dans les années soixante dix. En utilisant l'énergie mécanique obtenue par différents types de broyeurs, la

synthèse mécanique permet d'obtenir des nanoparticules ou des microparticules nanostructurées. Le principal avantage de ce procédé est sa versatilité car il est applicable à tous type de matériau organique et inorganique ; semi-conducteur et métal (*Gaffet, 2014*).

En complément des procédés d'élaborations de nanoparticules la voie mécanique permettent de produire des nanoparticules par fragmentation de molécules solides plus grossières. La caractéristique fondamentale de cette technique est de permettre l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène, au sein de la matrice (*Koch, 2007*). Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques (*Hocine, 2016*).

3.4. Applications des nanomatériaux

La nanotechnologie a amélioré le domaine médical en utilisant des nanoparticules dans l'administration de médicaments. Le médicament peut être administré à des cellules spécifiques à l'aide de nanoparticules (*Ganesh et al, 2013*).

Le besoin accru d'écrans de grande taille et de haute luminosité ces derniers jours qui sont utilisés dans les moniteurs d'ordinateurs et la télévision encourage l'utilisation de nanoparticules dans la technologie d'affichage (*Teng et al, 2008*). Les batteries à base de nickel nanocristallin et d'hydrures métalliques, en raison de leur grande surface, nécessitent moins de recharge et durent plus longtemps (*Anu et al, 2017*).

L'une des applications importantes est l'utilisation de nanoparticules de catalyse telle que le platine dans les convertisseurs catalytiques automobiles car elles réduisent la quantité de platine requise en raison de la très grande surface spécifique des nanoparticules (*Crooks et al., 2001*). Un revêtement nanocomposite dans un processus d'emballage alimentaire peut introduire directement les substances antimicrobiennes sur la surface du film revêtu (*Laad et al., 2016*).

La nanotechnologie a amélioré les processus de construction en les rendant plus rapides, peu coûteux et plus sûrs par la nanosilice, SiO₂, mélangée avec le béton normal, les nanoparticules peuvent améliorer ses propriétés mécaniques, ainsi que des améliorations en termes de durabilité (*Nazari et al., 2011*).

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules en ont fait un choix idéal à utiliser de nos jours dans l'assainissement de l'environnement pour améliorer les performances dans le secteur des énergies renouvelables (Liu, 2006). Sans oublier les propriétés magnétiques extraordinaires des nanomatériaux et leur large domaine d'application.

4. LES PHOSPHURES DE CHROME

Les phosphures de métaux sont représentés par la formule M_xP_y ils peuvent être riches en métaux lorsque $x/y > 1$, monophosphures à $x/y = 1$ et polyphosphures quand $x/y < 1$. Selon les compositions chimiques un certain nombre de caractéristiques et propriétés physico-chimiques caractérisent les phosphures métalliques. En effet, leur température de fusion est généralement élevée et comprise entre 1000 et 1800 °C, Tableau (1.1), pour les monophosphures ou les phosphures riches en métal.

Tableau (1.1) : Température de fusion de quelques phosphures de métaux (Corbridge, 1990).

Composé	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	Composé	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	Composé	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	Composé	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$
Fe_3P	1166	Fe_2P	1365	Rh_2P	1500	TiP	1100
Cu_3P	1023	Co_2P	1386	Ca_3P_2	1600	AlP	1800
Pd_3P	1047	Ni_2P	1110	MnP	1193	GaP	1522
Ni_3P	970	Mn_2P	1327	CrP	1800	NbP	1729
Mn_3P	1229	Ti_2P	1920	VP	1315	ReP	1204

4.1. Généralités sur le phosphore

Le phosphore est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéros atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes allotropiques de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge, et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées. Le nom dérive du mot grec fosforos qui signifie porteur de lumière. Le nom a été attribué au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air (HoonLee et al., 2008 ; Essehli et al., 2009).

Le phosphore rouge est l'élément igniteur d'un grand nombre de dispositifs pyrotechniques. Il n'est pratiquement pas absorbé dans l'organisme, y compris par voie orale. Depuis des années, les têtes d'allumettes sont constituées d'une pâte à base de chlorate et bichromate de potassium ; du phosphore rouge ou du sesquisulfure de phosphore sont présents sur le grattoir (Testud, 2011). Une simulation au logiciel Mercury montre que le phosphore rouge adopte une structure cristalline cubique centrée de groupe d'espace $Pm-3m$ et de paramètre cristallin égal à 0.228 nm avec un pic de DRX intense à $2\theta = 39.40^\circ$, Fig (1.6).

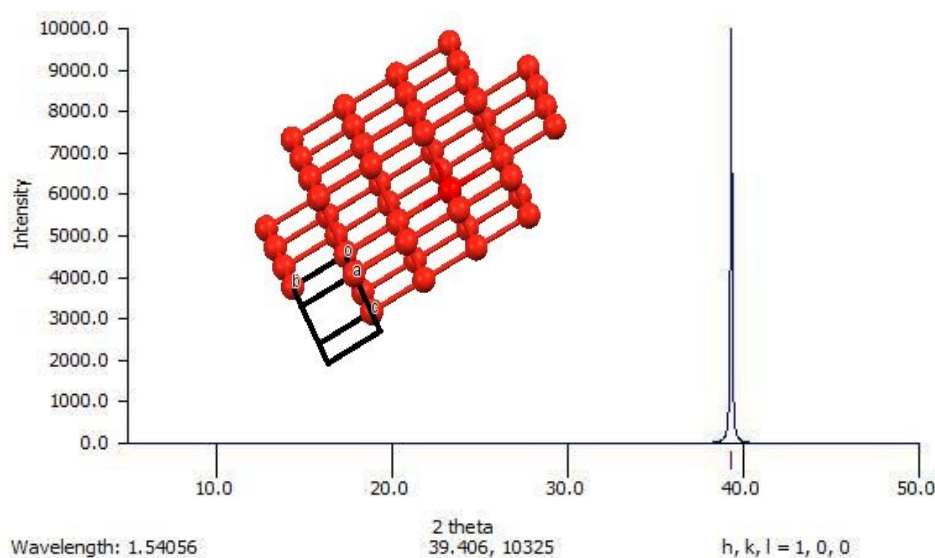


Figure (1.6) : Diffractogramme de RX et maille conventionnelle de poudre amorphe de P rouge.

4.2. Généralités sur le chrome

Le nom « Chrome » vient du grec « chroma » qui signifie couleur. Il fut produit en premier sous forme d'oxyde de chrome, CrO_3 , en mélangeant de la crocoïte, PbCrO_4 , avec de l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾. Le chrome métallique a ensuite été isolé en chauffant l'oxyde précédent dans un four à charbon (Paul et al., 1959). C'est un métal de transition dont l'isotope principale est le 52. Ses principaux états ioniques sont $+II$, $+III$ et $+VI$. (Defrance, 2006 ; Benaben, 1997).

Le chrome pur adopte une structure cristalline cubique centrée, Fig (1.7a), de groupe d'espace $Im-3m$ avec un paramètre de maille égal à 0.2883 nm . Sa compacité, par conséquent est plus faible que celle du nickel (*c.f.c.*) et une masse volumique 20 % inférieure de ce dernier. Son module de Young vaut 296 GPa et il partage avec le vanadium la température de fusion la plus élevée de tous les éléments de la première série des métaux de transition. Par

contre, il possède une forte pression de vapeur égale à 990 Pa à $2130 \text{ K}^{(2)}$. Dans son état pur il est caractérisé selon une simulation avec *Mercury 3.8*, par un pic de diffraction de rayon X à $2\theta = 44.45^\circ$, Fig. (1.7a). Avec de telles propriétés le chrome est souvent utilisé dans les aciers inoxydables et les revêtements anti-usure.

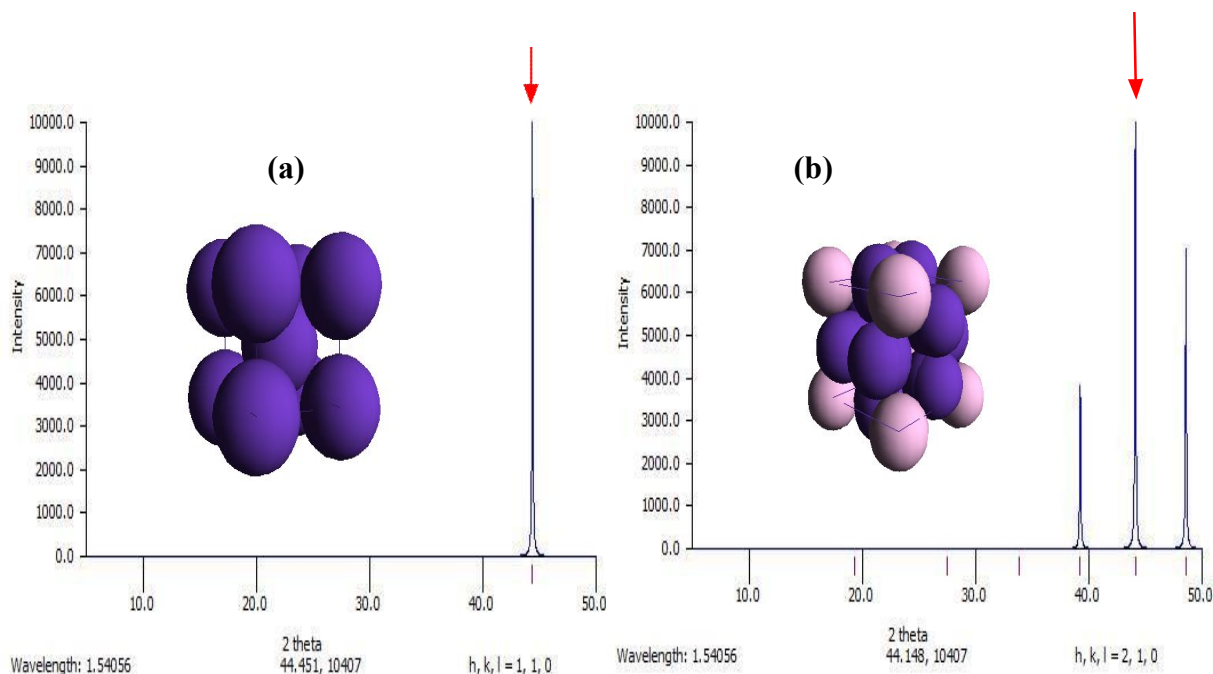


Figure (1.7) : Diffractogramme de RX et maille conventionnelle de poudre de chrome : (a) α -Cr, (b) δ -Cr.

Quand il n'est plus pur, le chrome forme des solutions solides avec différents solutés et adopte dans le cas du phosphore rouge, P, une structure type *A15* de groupe d'espace *Pm-3*, nommée δ -Cr, Fig. (1.7b), son paramètre de maille est de 0.4588 nm par conséquent il possède un volume cellulaire égale à 0.096 nm^3 (Kimoto et al, 1967). Ce type de chrome montre sur son DRX, selon *Mercury 3.8*, un pic intense pour à $2\theta = 44.14^\circ$, Fig. (1.7b).

La solution solide δ -Cr aussi appelé trichrome-phosphore, a une composition chimique d'un métallique polycristallin constitué de Chrome (Cr) et de phosphore (P). Cette solution solide présente une phase *A15* et est peut être utilisée dans l'industrie comme supraconducteur. Cette structure cristalline se présente souvent avec la stœchiométrie $\text{Cr}_3\text{-P}$ et appartient au système cubique avec des positions d'atomes de la structure suivantes :

- 2 atomes P en position: $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$
- 6 atomes Cr en position: $(1/4, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/4, 0)$; $(0, 1/2, 1/4)$; $(3/4, 0, 1/2)$; $(1/2, 3/4, 0)$; $(0, 1/2, 3/4)$.

4.3. Diagramme d'équilibre du système Cr-P

Le diagramme binaire, présenté sur la figure (1.8), est un diagramme de phase complexe du système Cr-P à miscibilité partielle. Ce diagramme montre que la température de fusion du *Cr* est 1863 °C. Il comprend sept composés définis avec des températures de fusion qui restent non définies pour tous les composés riches en phosphore (*CrP*, *Cr₂P₃*, *CrP₂*, *CrP₄*). Selon ce diagramme d'équilibre thermodynamique, plusieurs transformations de phases peuvent avoir lieu dans le système Cr-P à savoir :

- Deux transformations eutectiques :
 - Au point E1 et à la température $T_{E1} = 1370\text{ °C}$: $L \leftrightarrow Cr + Cr_3P$.
 - Au point E2 et à la température $T_{E2} = 1420\text{ °C}$: $L \leftrightarrow Cr_{12}P_7 + CrP$.
- Une transformation péritectique:
 - Au point P et à la température $T_P = 1510\text{ °C}$: $L + Cr_2P_{ht} \leftrightarrow Cr_3P$.
- Une fusion congruente :
 - Au sommet FC à $T_{FC} = 1640\text{ °C}$: $Cr_2P_{ht} \leftrightarrow L$.

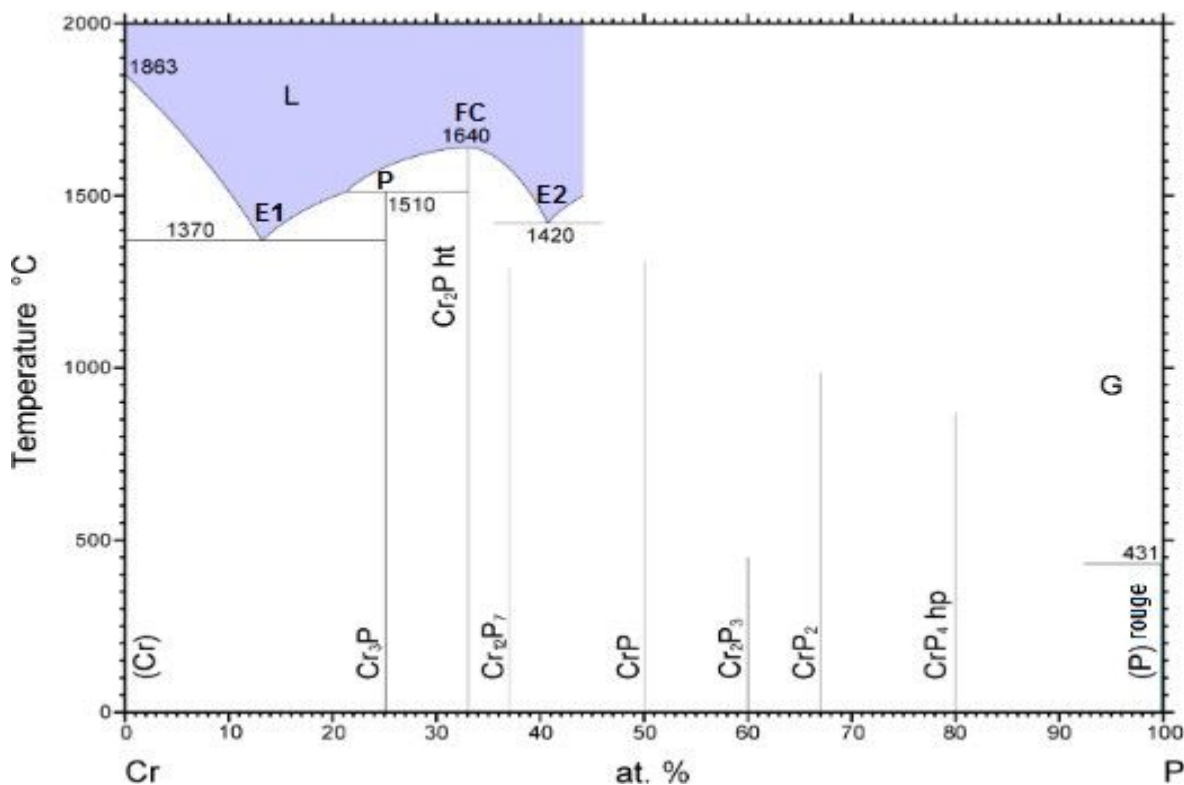


Figure (1.8) : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système Cr-P ⁽³⁾

4.4. Structure des phosphures de chrome

Les sept composés définis présentés dans le diagramme d'équilibre thermodynamique sont les: CrP , Cr_2P_3 , CrP_2 , CrP_4 , Cr_3P , Cr_2P , $Cr_{12}P_7$. Ils sont formés à différentes concentrations de phosphore et de chrome à des températures non encore bien définies pour la majorité. Les données cristallographiques relatives aux différentes phases de phosphures de chrome sont présentées dans le tableau (1.2). Plus de détails sur les structures des deux phosphures présents dans l'alliage étudié seront donnés plus loin grâce aux différents logiciels utilisés dans notre étude.

Tableau (1.2) : Données cristallographiques des phosphures de chrome (Predel, 2005).

<i>Phase</i>	<i>Structure</i>	<i>a [nm]</i>	<i>b [nm]</i>	<i>c [nm]</i>
Cr_3P	Tetragonale	0.9188	-	0.4559
Cr_2P (h)	Hexagonale	0.6300	-	0.3300
Cr_2P (l)	Orthorhombique	0.6332	1.0339	0.3299
$Cr_{12}P_7$	Hexagonale	0.8981 ⁽¹⁾	-	0.3313 ⁽¹⁾
		0.8979 ⁽²⁾		0.3319 ⁽²⁾
CrP	Orthorhombique	0.5360	0.3114	0.6018
CrP_2	Monoclinique	0.8213	0.3034	0.7098
			$\beta = 119.47^\circ$	
			1.0760	0.5771
CrP_4	Monoclinique	0.5191	$\beta = 110.65^\circ$	

4.4.1. Le phosphure CrP

La maille unitaire du phosphure type CrP , cristallise dans le système compact orthorhombique, dans le groupe d'espace $Pnma$. La détermination structurale du phosphure CrP a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est présentée suivant trois directions grâce au logiciel *Mercury 3.8*. Le diffractogramme de rayons X des poudres pures montre que le pic de DRX le plus intense dans ce type de phosphure est à $2\theta = 45.35^\circ$. Selon une estimation brute de (Ripley, 1962), le CrP se décompose à -1360 K. La stabilité thermique élevée du CrP est probablement due au caractère de liaison partiellement ionique (Schonberg, 1954). Il est caractérisé par une excellente résistance à l'oxydation, résistivité électrique et dureté (Ripley, 1962).

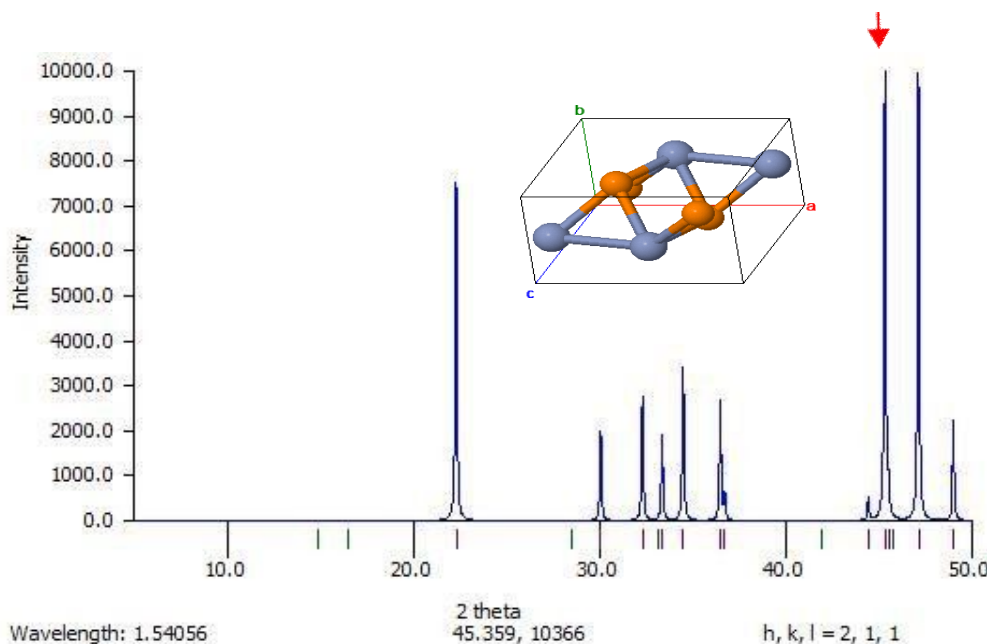


Figure (1.9) : Représentation de la maille conventionnelle de la structure CrP et du diffractogramme de RX de sa poudre pure.

Ce phosphure est présent dans la région la plus stable du diagramme d'enthalpie, Fig (1.10), Il a l'enthalpie de formation le plus bas de tous les phosphures de chrome identifiés à ce jour (Saal et al., 2013 ; Kirklin et al., 2015). En effet, son enthalpie de formation est $\Delta H_f = -0.665$ eV/atom et son énergie de décomposition est de 0.054 eV/atom (Jeitschko et al., 1983). Les deux phosphures compétiteurs du CrP sont le CrP₂ et le Cr₅P₄.

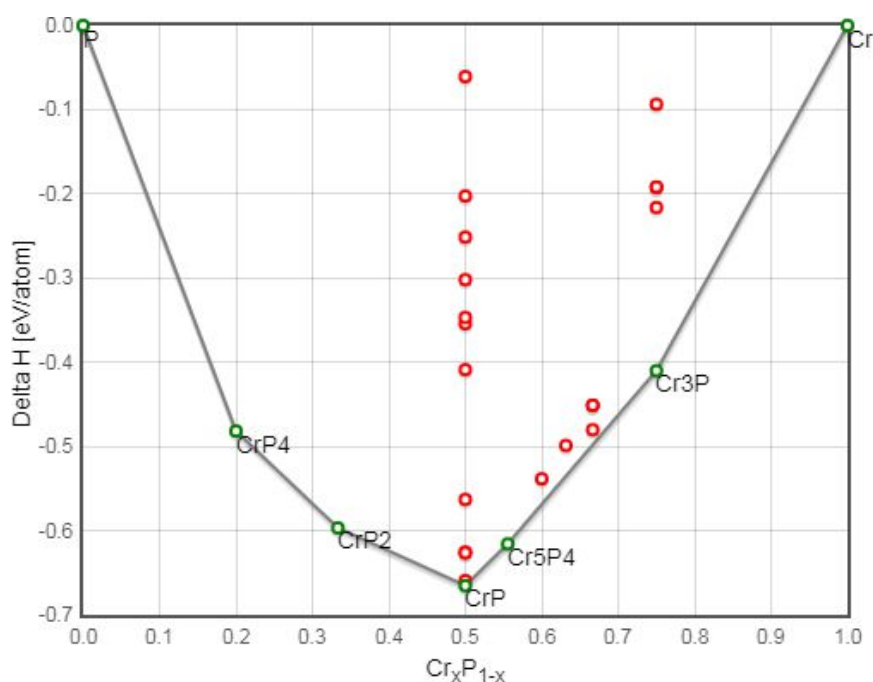


Figure (1.10) : Variation de l'enthalpie de formation dans le système Cr_x-P_{1-x}. (Saal et al., 2013 ; Kirklin et al., 2015).

4.4.2. Le phosphure CrP_2

Le phosphure CrP_2 fond entre 850 et 1000 °C, sa couleur est noire, il présente une conductivité métallique et a une structure cristalline monoclinique avec un groupe d'espace C2/m. la préparation de CrP_2 a été faite en faisant réagir la poudre de Cr et le P rouge dans des tubes de silice scellés à une température de 600 à 700°C et pression atmosphérique (Venkatraman, 1990).

L'enthalpie de formation de ce phosphure est $\Delta H_f = -0.597$ eV/atom et son énergie de décomposition est de 0.033 eV/atom. Selon les données de la figure (1.10), les deux phosphures compétiteurs du CrP_2 sont le CrP et le CrP_4 (Jeitschko et al., 1983). L'unité asymétrique de CrP_2 , réalisée via Mercury 3.8, est présentée suivant les trois directions pour la maille conventionnelle ainsi que le pic de DRX le plus intense, Fig. (1.11), pour ce phosphure pur qui se trouve à $2\theta = 43.85^\circ$. Le pic retrouvé dans nos DRX est celui à $2\theta = 43.94^\circ$ comme indiqué sur la figure (1.11).

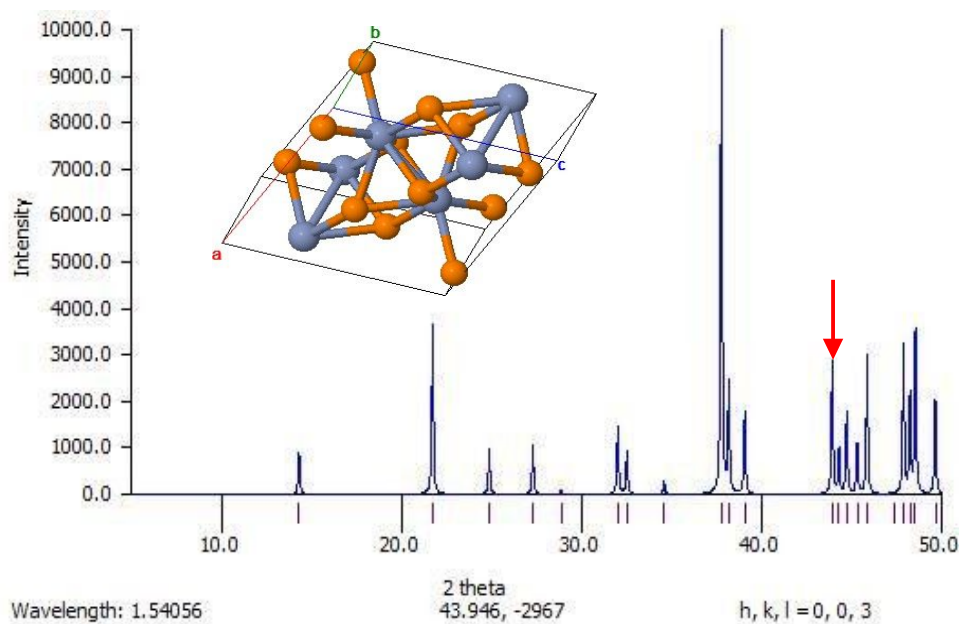


Figure (1.11) : Représentation de la maille conventionnelle de la structure CrP_2 et du diffractogramme de RX de sa poudre pure.

5. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE SYSTEME Cr-P

Le système binaire Cr-P est très peu étudié. Il est en général obtenu par des procédés chimiques. Récemment, des études ont montré que la préparation de l'hétérostructure de phosphures métalliques binaires est un moyen plus efficace d'augmenter l'activité catalytique

des phosphures métalliques simples, car une telle hétérostructure de phosphures métalliques binaires peut augmenter considérablement les sites actifs de réaction de surface et entraîner une excellente efficacité catalytique (*Du et al., 2020*).

En raison de leur excellente conductivité et de leurs propriétés électrocatalytiques exceptionnelles, les phosphures métalliques ont suscité un intérêt significatif dans les domaines de la réaction de dégagement d'oxygène, de la division de l'eau, de la conversion photocatalytique et d'autres domaines (*Yu et al., 2021*).

Les alliages Cr-P sont des matériaux modernes qui sont très importants dans les opérations futuristes. Ils ont été développés par placage autocatalytique à partir d'une solution de bain contenant un agent réducteur NaH_2PO_2 , des ions Cr^{3+} et du $KCNS$ comme agent complexant dans des conditions acides. Les spectres d'absorption électronique de la solution de bain ont indiqué la formation d'un complexe métallique de géométrie octaédrique. La microstructure, la morphologie de surface et la résistance à la corrosion des alliages revêtus dépendent des composants du bain, de sa composition et de la composition de l'alliage et du traitement thermique du revêtement (*Tharamani et al., 2004*).

Les effets de la composition du bain et des conditions de galvanoplastie sur la structure, la morphologie et la composition des dépôts amorphes du $Fe-Cr-P-Co$ sur un substrat en acier AISI 1020, préalablement plaqué avec un mince dépôt de Cu ont été étudiés. L'augmentation de la densité de charge active l'inclusion de Cr dans le dépôt. Cependant, au-dessus des valeurs spécifiques de la densité de charge, qui dépendent de la densité du courant de dépôt, la teneur en Cr dans le dépôt diminue. Cette diminution de la teneur en Cr est probablement due au dégagement d'hydrogène important avec l'augmentation du courant de dépôt et de la densité de charge. Cependant, le Co se dépose plus facilement que le P, et sa présence se traduit par un effet d'inhibition plus intense sur le dépôt de Cr que l'effet d'inhibition provoqué par la présence de P (*Souza et al., 2005*).

La précipitation du phosphure de chrome a été étudiée dans les aciers à 18 % de chrome et 14 % de nickel contenant du phosphore. Les caractéristiques de ces précipités ont été étudiées ainsi que la cinétique de leur formation. Ils ont conclu que l'énergie de liaison lacune-phosphore est très grande et que l'énergie de diffusion de phosphore est de l'ordre de 1,6 eV (*Azarian, 1977*).

Seules quelques mesures thermodynamiques ont été effectuées pour le système Cr-P; ils ne sont pas suffisants pour établir le diagramme d'équilibre. En effet, la pression de vapeur du Cr et du P ont été mesurée en équilibre avec le Cr₃P solide sur la plage de température de 1350 à 1680 K en utilisant une cellule *Knudsen* et un spectromètre de masse (*Pogorelyi et al, 1976 & 1977*).

La pression de vapeur du phosphore pendant l'équilibre entre CrP et CrP₂ a été mesurée de 850 à 950 K. La pression de vapeur du phosphore atteint 1 bar à 977 K (*Failer et al, 1941*). De plus, elle donne l'enthalpie de formation de CrP₂ selon la réaction $\text{CrP(s)} + 0.25 \text{ P}_4\text{(g)} \leftrightarrow \text{CrP}_2\text{(s)}$ d'une valeur de $\Delta_f H = -45 \text{ kJ/mol}$, en prenant P₄ (g) comme référence d'état. Les propriétés magnétiques des phases intermédiaires suivantes ont été étudiées: CrP (*Selte et al, 1972 et 1975*), CrP₂ (*Jeitschko et al, 1973*) et CrP₄ (*Jeitschko et al, 1972*). Elle révèlent que le comportement magnétique de ces phases est complexe.

6. APPLICATIONS DES ALLIAGES Cr-P

Plusieurs application sont possible pour l'alliage binaire Cr-P. En fait, les revêtements de chrome produit par technique de galvanoplastie est largement utilisé dans les industries automobiles pour son excellente résistance à l'usure et à la corrosion et confère au film d'oxyde un attrait décoratif (*Gabe, 1998*).

Le placage autocatalytique gagne en importance sur la galvanoplastie dans la production d'un revêtement de surface (*Mallory et al. 1990*). La phosphorisation étant un ajout de métalloïde dont le phosphore au chrome peuvent conférer une meilleure résistance à la corrosion (*Watanabe et al., 1993*).

La tendance récente de l'industrie automobile est d'utiliser un poids léger revêtu de composants au chrome (plastiques et alliages d'aluminium anodisé) pour une meilleure efficacité énergétique. Dans ce sens, il y a un besoin pour le développement de revêtement de chrome sur surfaces non-conductrice. La présente étude rend compte des résultats relatifs au développement et à la caractérisation d'un alliage Cr-P par voie mécanique et ses caractéristiques structurelles et mécaniques.

7. CONCLUSION

Ce chapitre était consacré d'une part à la définition des nanosciences, nanotechnologies

ainsi que les nanomatériaux. D'autre part nous avons présenté les différents procédés et les applications liées à ce type de matériau. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des phosphures de chrome, leurs formes allotropiques et applications en plus d'une synthèse des différents travaux relatifs au système étudié.

Chapitre 2

Revue Technique & Mathématiques

Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps, présenter la technique du broyage mécanique, sa définition sa modélisation, son principe et ses paramètres. Par la suite nous présenterons une brève revue sur la diffraction des rayons X comme technique de caractérisation. A la fin, nous décrirons brièvement la théorie Rietveld sur laquelle se base notre simulation.

1. LE BROYAGE MÉCANIQUE HAUTE ÉNERGIE

1.1. Définition du broyage

Appelé auparavant mécanosynthèse cette technique est un processus de broyage de poudres d'éléments permettant d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, des poudres métalliques résultant de déformation plastiques sévères (Mbarek, 1996).

Cette technique a été développée accidentellement en 1968 par John Benjamin (Rzyman et al, 1998) pour produire des dispersions fines et homogènes d'oxyde (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ThO_2) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années quatre vingt, cette technologie a été utilisée pour fabriquer des alliages amorphes (Kauffman et al, 1974), des solutions solides sursaturées composées d'éléments et de matériaux non miscibles nanostructurés (Noebe et al, 1993). Les métaux ont été co-broyés dans un broyeur fortement énergétique, produisant une poudre fine selon un mécanisme alterné de fractures et de soudures froides (Gilman et al., 1983). À la fin du vingtième siècle, la synthèse mécanique est devenue une technologie reconnue pour la préparation d'alliages métalliques, céramiques et de composites dans plusieurs sphères scientifiques (Ivanov et al., 1987).

1.2. Modélisation du broyage

En raison du grand nombre de paramètres impliqués, trouver la théorie qui décrit la synthèse mécanique semble être l'un des plus grands défis de cette méthode. La réalisation de ce modèle pourra se baser sur un facteur de moindre énergie pour mieux déterminer le temps de broyage et les propriétés du produit final qui dépend uniquement de la force d'impact transférée à la bille et à la poudre (*Gaffet et al., 1995*). Une autre des plus intéressante approche considère le processus de broyage en deux parties (*Courtney et al., 1996*) :

- La modélisation «locale» qui implique les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport de masse entre bille et poudre. Cette méthode peut caractériser l'aplatissement de la poudre et son soudage à froid.
- La modélisation «globale» prend en compte le type et l'énergie du broyeur, le comportement global de la poudre et des billes dans la jarre. Ce niveau peut déterminer l'efficacité d'un broyeur.

D'autres essais de modélisation proposent trois niveaux de description du broyage mécanique (*Choulier, 1997*) :

- Un niveau macroscopique prenant en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et entre bille et paroi ;
- Un niveau mésoscopique qui considère les chocs en présence de la poudre ;
- Un niveau microscopique qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus.

1.3. Principe de broyage

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par broyage mécanique (*Abdellaoui, 1995*) :

- Des poudres élémentaires ou pré-alliées constituant le produit à élaborer,
- Un mode d'impact des billes ou des barreaux selon la technologie utilisée,
- Un mouvement qui permet un impact continu chocs aléatoires par les palettes (cas des attriteurs) ou mouvement de collage- décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires).
- Un contenant où le broyage a lieu : des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteurs et verticaux (vibratoires à une dimension) et enfin des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires.

1.3.1. Évolution du broyage

Lors du broyage mécanique les particules sont aplaties, fracturées puis soudées et/ou inversement. L'évolution du mélange de poudre passe alors par quatre étapes principales (Courtney, 1995) :

1.3.1.1. Étape initiale

A ce stade, du fait de la collision des billes, les particules de poudre sont aplaties sous l'action de la force de compression, car le matériau est généralement doux. Le micro-forgeage peut provoquer des changements dans la forme des particules individuelles, des agrégats de particules ou des agglomérats. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage (Courtney, 1995).

1.3.1.2. Étape intermédiaire

Par rapport au stade initial, la différence de morphologie des particules prouve le changement significatif qui se produit durant ce stade. Dans le cas de mélanges ductiles, le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation d'une structure lamellaire. Par conséquent, le phénomène de fracture entraîne une diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent se produire. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade (Courtney, 1995).

1.3.1.3. Étape finale

À ce stade, un affinement et une réduction significatifs de la taille des grains sont évidents. À l'échelle macro, la microstructure semble être plus uniforme que les étapes initiale et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Cette étape est caractérisée par l'équilibre entre le phénomène de fracture et le processus de soudage. On sait que lorsque la taille des particules est petite, la force de liaison des particules de poudre est plus forte, donc la déformation n'est plus possible car elles nécessitent beaucoup de force pour briser les particules (Courtney, 1995). Ce cas peut être bien décrit par la relation Hall- Petch (Fecht, 1992).

Où :

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (2.1)$$

σ : contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.

σ_0 : contrainte initiale.

K : constante dépendant du matériau

et d : taille moyenne des grains.

Au cours du processus de broyage, Fig. (2.1), les contraintes de déformation plastiques augmentent avec la diminution de la taille des grains; lorsque σ est supérieure à la contrainte appliquée lors de l'impact, cette dernière ne suffit pas à plastifier le matériau: la taille des cristallites atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm selon la nature du matériau broyé (Bonetti et al., 1998).

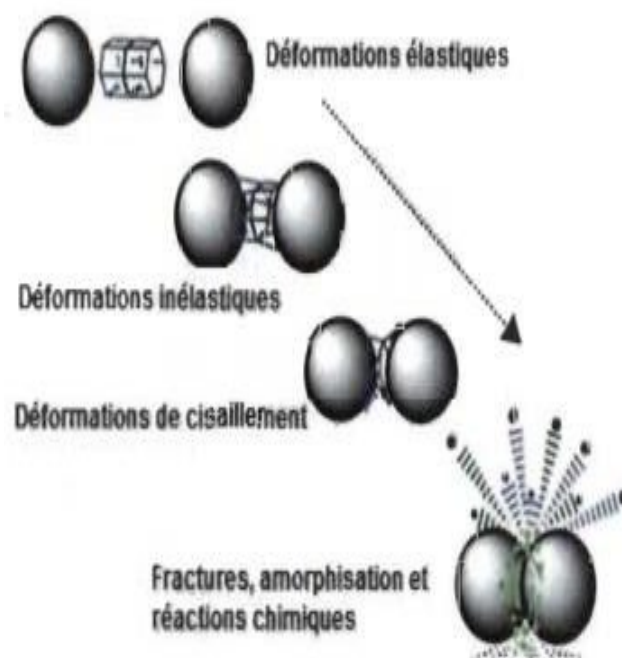


Figure (2.1) : Mécanisme de déformation par broyage mécanique à billes (Tousignant, 2014).

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression. L'énergie transférée à la poudre lors de l'impact produira une déformation évidente, accompagnée d'un durcissement et d'une élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial (Burgio et al., 1991).

1.4. Paramètres de broyage

Le broyage à haute énergie est un processus complexe qui repose sur l'optimisation de différents paramètres techniques pour atteindre l'objectif d'élaboration voulu en terme de structure, microstructure et composition phasique. Les paramètres importants qui affectent le produit final lors du broyage mécanique sont présentés ci-dessous.

1.4.1. Nature des poudres

Selon leurs propriétés, les combinaisons de poudres peuvent être divisées en trois catégories: ductile-ductile, fragile-fragile ou ductile-fragile, qui influe fortement sur le mécanisme de formation des alliages. Au début du broyage les poudres de nature ductile vont être aplaties ensuite elles vont être durcies sous l'effet de la forte énergie de broyage, ce qui la rend fragile. Dans le cas d'un mélange ductile-fragile la phase fragile fracturée diffusera dans la phase ductile. Cependant, dans le cas de mélanges fragile-fragile la production réelle du mélange est très difficile, car les deux phases ont tendance à se rompre pendant le processus de broyage, atteignant une taille très petite, les particules les plus fragiles peuvent être fragmentées et encastrées dans les particules formant une solution solide des éléments fragiles (Gherib, 2013).

1.4.2. Type de broyeur

Le type de broyeur détermine le mouvement et donc la manière dont la pression est appliquée sur la poudre. En conséquence, nous distinguons différents types de broyeurs tel que, l'attriteur, le vibratoire et le planétaire, Fig. (2.2). Les deux premières peuvent correspondre à des appareillages de taille industrielle et permettent de traiter des quantités de poudre entre 100 et 1000 kg, mais le contrôle des différents paramètres expérimentaux est limité (Mechay, 2014).

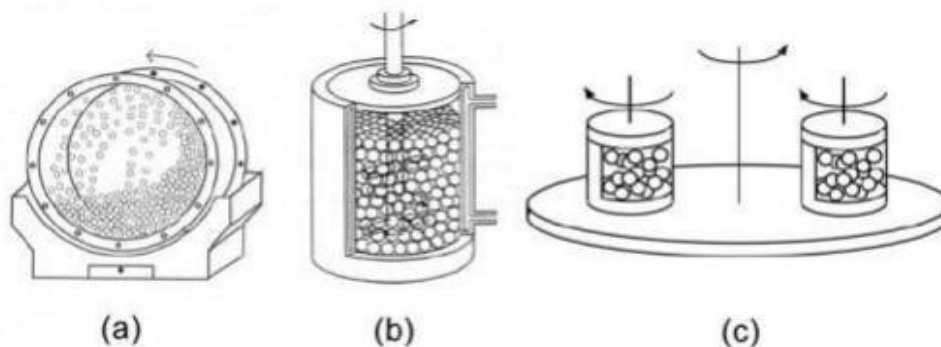


Figure (2.2) : Différents types de broyeur : (a) à boulets (b) attriteur, (c) planétaire (Mechay, 2014).

1.4.3. Intensité, Energie et Vitesse de broyage

Des paramètres liés dont l'influence sur la poudre dépend dans une large mesure de la vitesse de rotation. Plus la vitesse est élevée, plus la poudre reçoit d'énergie. Mais selon la conception du broyeur il y'a certaines limites à la vitesse maximale qui pourrait être utilisée. À basse vitesse, l'état de glissement du matériau provoquera des frottements et des meulages, Fig.(2.3.-a-). De plus, pour des vitesses moyennes, se produit un régime de cascade, Fig.(2.3-b-), où la zone A correspond à l'endroit privilégié pour les modes d'impact et de percussion, alors que la zone B est le lieu de prédilection du broyage par frottement. Lorsque la vitesse est trop élevée, Fig.(2.3-c-), tous les matériaux sont pressés contre la paroi du broyeur et la fragmentation ne peut pas se produire (Mechay, 2014).

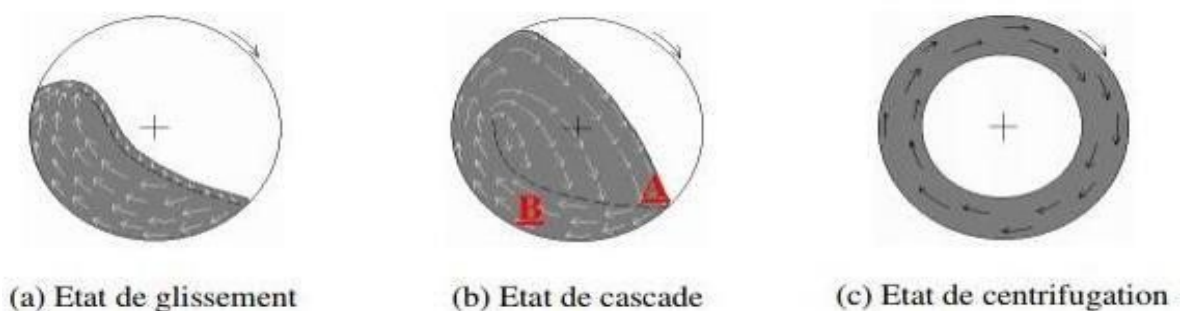


Figure (2.3) : Les différents états du broyage, la vitesse de rotation croît de (a) à (c) (Mechay, 2014).

L'intensité de broyage dépend du type de broyeur (Eckert et al., 1991). En fait, l'augmentation de ce paramètre facilite l'augmentation de la température au-dessus de la température de transformation des phases. Elle a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" afin de pouvoir régler l'intensité de broyage dans le cas où le broyage n'agit que par chocs car lorsqu'il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée (Chen, 1992).

Par conséquent, une énergie élevée conduit à un accès plus rapide au produit final car l'énergie du broyeur est reliée un autre paramètre important: la vitesse de broyage (Koch et Whittenberger, 1996). En effet, avec 50% d'énergie en plus pour un broyage optimal par rapport aux broyeurs à billes traditionnels, un Retsch PM 400 atteint une finesse finale élevée en très peu de temps ⁽⁴⁾, Fig.(2.4).

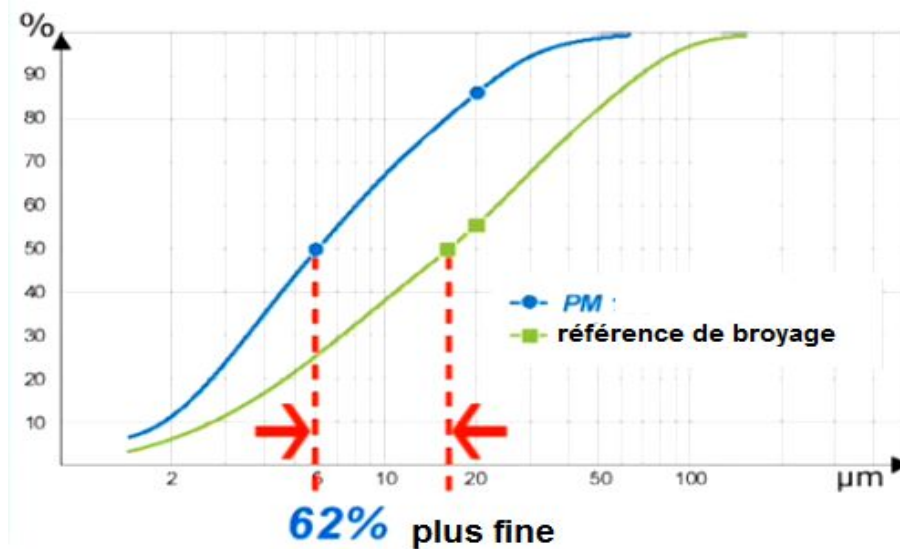


Figure (2.4) : Pourcentage énergétique à vitesse maximale en comparaison de la taille obtenue et du type de broyeur ⁽⁴⁾.

1.4.4. 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 à la fin du processus. L'état d'équilibre signifie que la composition de chaque particule est proche de la composition du mélange de poudre de départ (Gherib, 2013). Les broyeurs planétaires type *Restch PM*, par exemple, sont jusqu'à 60% plus rapides, Fig.(2.5), par rapport aux broyeurs à billes traditionnels qui servent de référence ⁽⁴⁾.

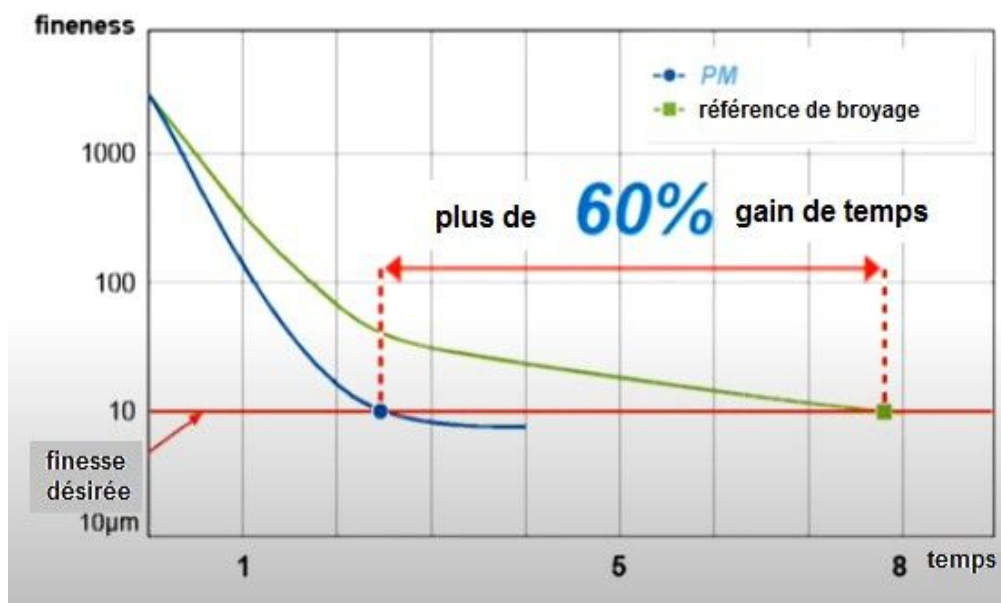


Figure (2.5) : Finesse des grains en comparaison du temps et du type de broyeur ⁽⁴⁾.

1.4.5. Température de broyage

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites et la solubilité à l'état solide mais réduit leurs contraintes (*Suryanarayana, 2001 et 2004*).

1.4.6. Atmosphère de broyage

L'une des limites du broyage mécanique est le risque de contamination lié à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées des outils de broyage au cours des chocs. Pour éviter des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (Ar, He). Cependant, certains broyages sont effectués sous une atmosphère de gaz non neutre (O₂, N₂, H₂, etc.) pour faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "broyage réactif" (*Suryanarayana, 2001; Gaffet et al., 2004*).

1.4.7. Taux de remplissage et rapport massique

Le taux de remplissage a été réglé généralement entre 25 % et 75 % volumique par rapport au vide interstitiel laissé libre entre les corps broyant. Pour la jarre en inox, le taux de remplissage en billes est fixé à 28 % et celui de la poudre à 7,3% du volume interstitiel laissé libre entre les billes. Ces taux de remplissage sont des valeurs standard pour le broyage à sec (*Boudinar, 2011*). D'autre part, le rapport massique, outil de broyage/ poudre, influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il varie de 1/1 à 220/1. Au fur et à mesure que le rapport augmente, le temps nécessaire pour obtenir le produit final peut être réduit (*Suryanarayana, 2001 et 2004*).

Lorsque le processus de broyage se fait avec un volume de travail minimal, Fig.(2.6-a), il y a un espace d'air libre, qui permet au matériaux de se déplacer facilement ce qui permet au processus de fracture de se mettre en place. Lorsque le processus de broyage à bille démarre, tous les matériaux se déplacent avec la rotation de la jarre monte au sommet de cette dernière jusqu'à atteindre une position critique, ils glissent et roulent à cause de la force gravitationnelle; ce qui encourage les phénomènes de collisions. De plus, aux phénomènes de collisions lors du mouvement du matériau, le procédé permet également une contrainte de cisaillement. En effet, dans le cas de process avec un volume de travail complet, Fig. (2.6-b),

moins d'espace est disponible. Cette condition permet au processus d'avoir plus de contraintes de cisaillement car aucune collision ne peut se produire dans ce cas.

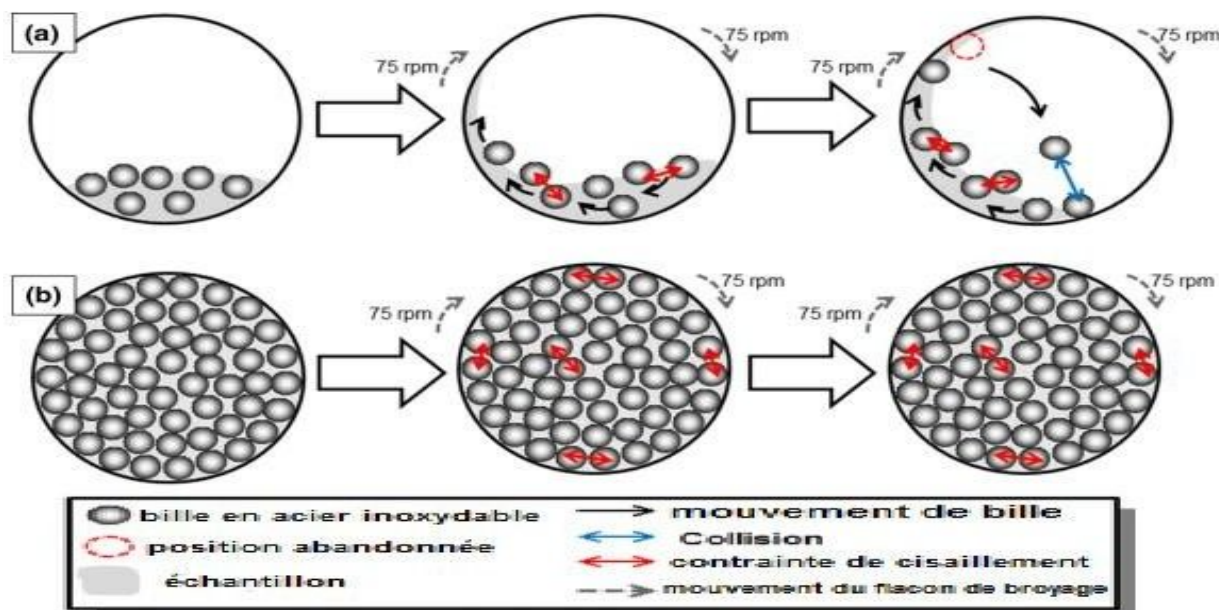


Figure (2.6) : Le mécanisme du processus de broyage avec un volume de travail :
(a) minimal, (b) complet (Asep Bayu, 2018).

1.5. Formation des phases par broyage mécanique

Le processus de soudage et de fracture de la poudre assure l'échange de matière entre les particules dans la synthèse mécanique, ce qui conduit finalement à la formation d'un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ (Gaffet *et al.*, 1999). Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts et dislocations créés pendant l'action mécanique (Gaffet *et al.*, 2004). L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques). La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique est le fait que dans ce dernier les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation (Johnson *et al.*, 2006).

2. ELABORATION DES POUDRES DE PHOSPHURES DE CHROME

2.1. Conditions d'élaboration

Les échantillons de poudres de $Cr_{60}P_{40}$ (mass.%) étudiés dans ce travail ont été toutes élaborés à partir des poudres élémentaires de chrome, Cr (99,5%, taille moyenne des particules ~ 100 mech) et phosphore rouge amorphe, P (97%), par broyage mécanique à haute

énergie dans un broyeur planétaire type *Retsch PM400*, Fig. (2.7), au laboratoire de physico-chimie des matériaux (*LPCM*). Ce type d'équipement est choisi car il a un broyage énergétique et rapide jusqu'à 26.8 fois l'accélération de la pesanteur dans le domaine nanométrique par impact, et friction. Ces résultats sont reproductibles grâce à la régulation de l'énergie et de la vitesse et il convient pour les essais à long terme.



Figure (2.7) : Broyeur planétaire type Retsch PM 400 ⁽⁴⁾.

Les poudres élémentaires sont introduites dans une jarre en acier fermée hermétiquement dans une boîte à gants afin d'éviter l'oxydation et la contamination des poudres, Fig. (2.8). Une fois ces opérations terminées, elle est solidement fixée sur le plateau du broyeur. Les broyages ont été réalisés à différents temps avec un temps d'arrêt de 15 min/h pour éviter l'élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres.



Figure (2.8) : Boîte à gants type Plas-LabsInc.

Le broyeur est équipé d'une interface pour la programmation des paramètres de broyage sélectionnés. Ainsi, le réglage des paramètres est confortable par le biais de l'afficheur à commande ergonomique par bouton unique avec une possibilité de mémoriser 10 programmes de broyage. L'aération de la chambre de broyage et le démarrage sont programmable et se font automatiquement. Une sécurité est prévue en cas de panne de courant avec mémorisation du temps de fonctionnement restant. Le programme de broyage de nos poudres est le suivant :

- Nombre de jarre utilisée : 1 de 25 ml.
- Nombre de bille dans chaque jarre : 5 de 10 mm Ø.
- Poids initiale de la poudre : 6 g.
- Rapport massique bille/poudre : 10/ 3.
- Vitesse de rotation : 350 trs/min.
- Temps d'arrêt : 30 mn/h.

2.2. Principe de fonctionnement du *Retsch PM 400*

Le broyeur que nous avons utilisé pour l'élaboration des alliages est un broyeur planétaire *Pulvérisette PM400* de marque *Retsch*. Le principe de broyage est le suivant : les jarres, contenant les billes et la poudre, sont fixées sur un plateau tournant à une vitesse variable Ω ($\Omega_{\max} = 400$ tr/min). Ils produisent eux-mêmes des effets d'animation par mouvement de rotation et leur sens de rotation est opposé à celui du plateau. De plus, la relation entre la vitesse de rotation ω des jarres et la vitesse de rotation du plateau est $\omega = -1,25 \Omega$. Par conséquent, le mouvement total des jarres résulte de la composition des deux mouvements de rotation, Fig. (2.9).

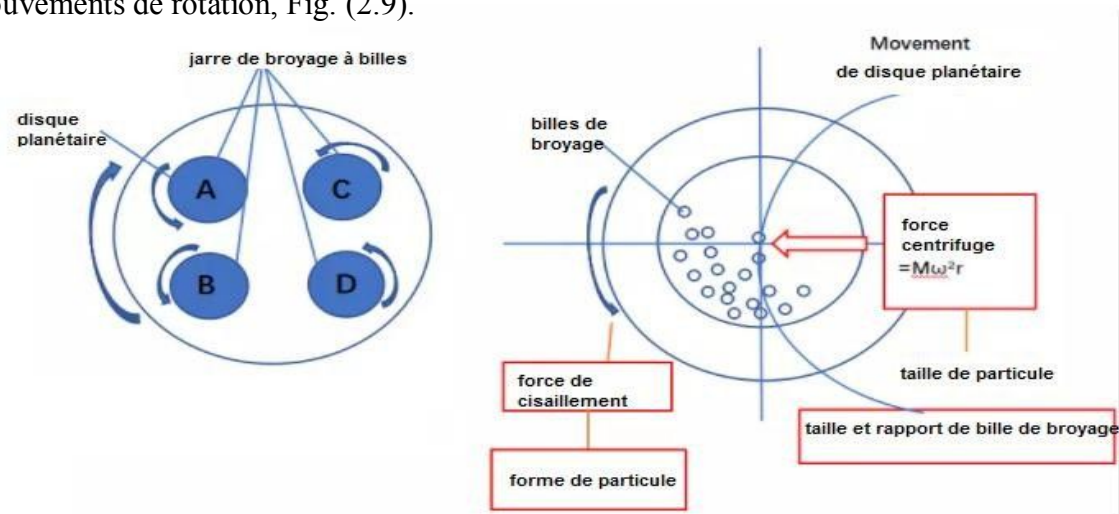


Figure (2.9) : Représentation schématique du mouvement du plateau et des jarres ⁽⁵⁾.

Sous l'effet de la force centrifuge les billes se mettent en mouvement dans les jarres, et la poudre se trouve broyée lors des collisions bille-bille et bille-paroi. Les forces centrifuges résultant de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables (Abdellaoui, 1995).

3. CARCTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES

Afin d'étudier l'effet du broyage mécanique sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres. Nous utilisons la diffraction des rayons X comme technique de caractérisation. Elle permet d'étudier, outre la structure cristalline, la taille de grains et le taux de distorsion de la maille cristalline (Rietveld et al, 1969).

3.1. Conditions de mesure

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisé dans un diffractomètre type Bruker-D8 dans la géométrie *Bragg-Brentano* ($\theta-2\theta$) en utilisant le rayonnement $Cu-K\alpha$ ($\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm). Des diffractogrammes longs ont été prévu afin de collecter le plus d'informations possible sur nos échantillons dans un domaine de 2θ qui varie entre 10° et 130° avec un pas angulaire de 0.02° .



Figure (2.10) : Diffractomètre de rayons X type Bruker D8.

3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode s'applique entre autre à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de *Miller*. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction, de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau, les rayons X qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux, Fig. (2.11a). Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractants, Fig. (2.11b). La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction, dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractants. Cet angle vérifie la relation de *Bragg* (Lardé, 2004).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.2)$$

Où : θ est l'angle de *Bragg* ; n : est appelé ordre de diffraction ; λ : est la longueur d'onde des rayons ; d_{hkl} est la distance interréticulaire ; h, k et l sont les indices de *Miller*.

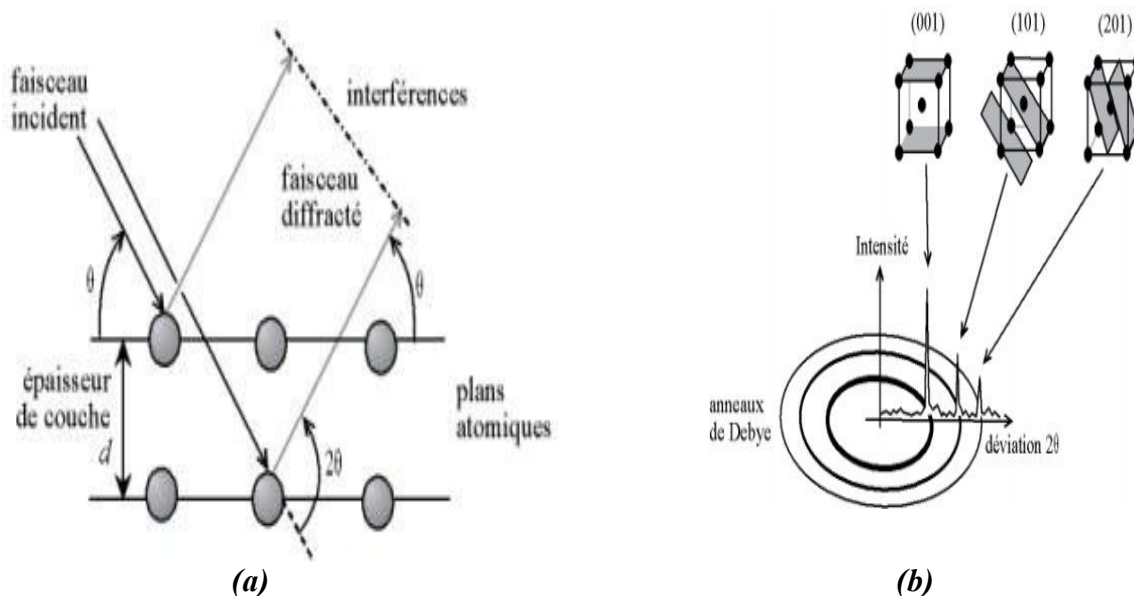


Figure (2.11) : Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X (a) par les plans cristallins de distance interréticulaire ; (b) Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (Serna, 2014).

La qualité du diffractogramme dépend, en plus du réglage de l'appareil, du choix de leur paramètres opératoires d'acquisition tel que: la gamme de balayage en 2θ , le pas de balayage $\Delta(2\theta)$ et le temps de comptage par pas (Boukherroub, 2015). L'intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Il est possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation des anneaux de diffraction est effectuée, en générale, par un programme informatique permettant d'analyser les spectres rapidement (Serna, 2014).

4. SIMULATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Plusieurs propriétés physiques de l'alliage obtenu par broyage mécanique haute énergie ont été simulées sur la base des données recueillies des différents diffractogrammes par simulation modélisée.

4.1. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes

L'affinement global des diagrammes de RX a été effectué au moyen du logiciel *MAUD* (Lutterotti, 2000) basé sur la méthode de *Rietveld* (Rietveld, 1967). En 1969, *H. M. Rietveld* a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil de diagramme de diffraction. Il est important d'ajouter que, récemment l'extraction d'information (par cette méthode) est devenue plus pratique et facile, ceci est dû aux développements des appareils de diffraction, l'apparition de la haute résolution et celle de nouveaux logiciels d'exploitation des diagrammes (Rietveld 1967 et 1969).

La méthode de *Rietveld* est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. On commence donc par la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace puis du modèle structural (Jacques, 2000 ; Sriti, 2002). L'analyse des profils de raies permet donc de calculer la taille moyenne des cristallites et le taux moyen des microdéformations induites pendant le processus de broyage (Martinez et al, 2008). Les deux contributions à l'élargissement du pic peuvent être séparées et évaluées à partir d'un modèle anisotrope basé sur les règles de *Popa*. En effet, le modèle anisotrope de *Popa* considère une forme non sphérique des grains et est adapté pour une meilleure estimation de la taille moyenne des cristallites (Popa, 1998).

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme pour qu'il soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Le logiciel utilisé pour la simulation est le programme *M.A.U.D.* acronyme de « *Material Analysis Using Diffraction* ». Il représente l'analyse matérielle en utilisant la Diffraction/Analyse de réflectivité principalement (*Lutterotti, 2000* basée sur la théorie de *Rietveld (Rietveld 1967 et 1969)*).

4.2. La théorie de Rietveld

L'affinement de type *Rietveld* consiste à comparer un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme théorique par la technique itérative des moindres carrés. L'écart entre le diagramme théorique et expérimental est déterminé en faisant varier les paramètres structuraux et les paramètres microstructuraux dont la taille des grains, le taux de microcontrainte, etc.. L'équation à minimiser lors de l'affinement *Rietveld* est (*Rietveld, 1969*) :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.3)$$

Où y_i et y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée ;

$W_i = \frac{1}{Y_i}$ est le poids associé à l'intensité y_i mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme ;

L'intensité calculée est obtenue par la sommation des différentes contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu (*Gupta et al., 2002*):

$$y_{\text{calc}} = y_{\text{bi}} + \sum_{\phi=1}^{\text{phase}} S_{\phi} \cdot \sum_{k=1}^{\text{pics}} J_{\phi k} \cdot L_{P\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \quad (2.4)$$

Où :

K : Indice de *Miller* pour une réflexion h, k, l .

y_{bi} : Intensité du fond continu.

S_{ϕ} : Facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée.

$J_{\phi k}$: Facteur de multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion (pic).

$L_{P\phi k}$: Facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X.

$O_{\phi k}$: Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.

A : Facteur d'absorption.

$|F_{\phi k}|$: Facteur de structure.

$\Omega_{i\phi k}$: Fonction de profil des pics.

La méthode de *Rietveld* nécessite de nombreuses informations introductives concernant les conditions expérimentales mais aussi des informations concernant l'échantillon. Citons pour l'échantillon : le nombre de phases, le groupe d'espace de chaque phase, les paramètres de maille approximatifs de chaque phase, les positions atomiques dans chaque phase, les facteurs d'agitation thermique de chaque atome, les moments magnétiques portés par différents atomes et leurs orientations, si l'échantillon est magnétique, le facteur d'absorption et le facteur de polarisation.

Pour les paramètres expérimentaux, nous citons: la longueur d'onde du faisceau incident, le décalage du zéro, le bruit du fond, la forme des pics, la résolution instrumentale, l'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon. Comme cette méthode utilise des paramètres cristallographiques de départ, elle permet seulement de tester un modèle structural, pas de déterminer la structure cristallographique abinitio. Donc il faut au moins une connaissance approximative du modèle structural ou, à défaut, une hypothèse de structure de l'échantillon pour pouvoir utiliser la méthode de *Rietveld* (*Boukherroub, 2015*).

4.3. Les facteurs de suivi de la qualité d'affinement

4.3.1. Les facteurs de profil

Se sont deux facteur important qui dépendent des intensités caulculée et mesurée à savoirle facteur de profil et de profil pondéré :

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_N y_{iobs}} \quad (2.5)$$

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Le facteur G_{OF} (*Goodness of Fit*) est celui qui reflète le mieux l'avancement et la qualité de l'affinement car leur numérateur contient le résidu qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique $R_{exp} = R_{wp} / G_{OF}$ (*Gravereau, 2012*).

$$G_{OF} = \left[\frac{\sum_N w_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Avec N le nombre de points de la partie du diagramme affinée, P le nombre de paramètres ajustés et C le nombre des contraintes appliquées.

4.4. Paramètres affinés

Dans notre étude plusieurs paramètres structuraux, microstructuraux et mécaniques ont été affinés à savoir : les paramètres de maille, la taille des grains et le taux de microdéformations, la probabilité de présence de défauts d'empilement ainsi que le module de *Young* et le coefficient de *Poisson*.

4.4.1. Paramètres de maille

Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique, la distance interreticulaire d_{hkl} correspondant au pic de diffraction (hkl) s'obtient à partir de la position angulaire θ de cette raie en appliquant la loi de diffraction de *Bragg* (*Pannetier, 1995*).

Plusieurs méthodes d'indexation permettent de déterminer directement les paramètres de maille du cristal (*Kittel, 1972*). On peut calculer le paramètre de maille par la formule suivante :

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.8)$$

Avec a et d : distance inter-plane dans l'espace réciproque ; h, k et l : Indices de *Miller*.

4.4.2. Taille des grains et du taux de microdéformations

L'élargissement des raies de diffraction a plusieurs origines. L'une des principales est le faible diamètre des cristallites. Nous entendons par cristallite tout bloc cristallin qui donne naissance à un phénomène de diffraction cohérente, c'est-à-dire, où la périodicité tridimensionnelle de l'assemblage d'atomes est parfaite. *Scherrer* a formulé la relation qui existe entre le diamètre des cristallites D , et la largeur β d'une raie de diffraction de la manière suivante (*Scherrer, 1918*) :

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.9)$$

Avec :

K : Constant ($K = 0.9$) ;

β : Largeur à mi hauteur,

θ : Position angulaire du pic de diffraction ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Cette formule est facile à appliquer, mais elle ne tient pas compte des contraintes internes du matériau et de l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Par conséquent, cette formule ne suffit que pour un matériau complètement relaxé (Rietveld., 1969). En raison de micro-contraintes, L'élargissement est défini par (Scherrer, 1918):

$$\beta_f = 4\sigma \tan \theta \quad (2.10)$$

Avec σ : la déformation relative ($\frac{\delta d}{d}$) de la maille cristalline où d est la distance interréticulaire et β_f la contribution de la gaussienne. La valeur de σ dépend du modèle d'affinement choisi pour décrire le champ de microcontraintes. Dans le cas où le modèle de distribution de déformation considéré est une gaussienne définie par une déformation moyenne $\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ l'élargissement, β_f , est donné par la relation (Scherrer, 1918) :

$$\beta_f = 2\sqrt{2\pi} \langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \tan \theta \quad (2.11)$$

4.4.3. Densité de dislocations

Dans les alliages déformés, l'énergie stockée offerte par les dislocations est la principale source de réactions à l'état solide telles que la récupération et la recristallisation. L'évaluation de la densité de dislocation dans les métaux et alliages joue un grand rôle dans le développement des théories de la déformation plastique. La densité de dislocation peut être mesurée par une méthode directe telle que la microscopie électronique à transmission (MET) et une méthode indirecte telle que la diffraction des rayons X (DRX).

La méthode directe peut donner les informations microstructurales dans une petite zone de l'échantillon, tandis que les méthodes indirectes peuvent donner des valeurs moyennes sur une zone relativement grande exposée à l'irradiation. La méthode pour évaluer la densité de dislocation à l'aide de la diffraction des rayons X est basée sur une analyse d'élargissement des pics (Vaneela, 2017). La densité de dislocation, ρ , a été estimée à l'aide de la formule de l'équation suivante (Williamson et al., 1956, Smallman et al., 1957, Ammouchi, 2015) :

$$\rho = 2 \sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle L \rangle b} \quad (2.12)$$

Avec b le vecteur de burger égal à : $\frac{a}{2} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$.

4.4.4. Probabilité de présence de défauts d'empilement

Pendant le processus de broyage, la poudre sera soumise à de fortes contraintes mécaniques cela crée un désordre dans les séquences d'empilement des plans cristallins provoque différents types de défauts d'empilement dont les probabilités de présence sont: α' , défauts d'empilement intrinsèques, α'' , extrinsèques, et ε , défauts de macles,. Nous avons calculé la probabilité de présence de ces type de défauts notée « *SFP : Stacking Fault Probability*. » par la relation suivante (Brinis, 2019):

$$SFP = 1.5 (\alpha' + \alpha'') + \varepsilon \quad (2.13)$$

4.4.5. Coefficient de Poisson et module de Young

Le coefficient de *Poisson* permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Désigné par la lettre grecque ν , ce coefficient fait partie des constantes élastiques. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur. Il est toujours inférieur ou égal à $\frac{1}{2}$, s'il est égal à $\frac{1}{2}$, le matériau est parfaitement incompressible. Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de *Poisson* permet de relier directement le module de cisaillement G au module de *Young* E , selon la relation suivante ⁽⁶⁾.

$$E = \nu / L - L_0 \quad (2.14)$$

Avec les longueurs et largeurs : L_0 et l_0 initiales et L et l après allongement. E : module de *Young* et ν : coefficient de *Poisson*

4.4.6. Énergie stockée

L'énergie stockée est l'énergie retenue dans le matériau après la déformation plastique. La connaissance de cette énergie permet de mieux comprendre le processus de l'écrouissage, car elle caractérise l'irréversibilité de ce dernier. Elle intervient également dans la plupart des phénomènes spontanées accompagnant l'évolution à hautes températures des matériaux déformés à froid, comme la restauration et le vieillissement (Ghiath, 1999). L'énergie stockée, E_s , est déterminée à partir des méthodes d'estimation, par la théorie de *Rietveld*, des différentes contributions qui induisent des élargissements des pics de diffraction pour l'ajustement des pics par la relation suivante (Stibitz, 1937) :

$$E_s = \left(\frac{3E}{2(1+\nu)} \right) \langle \sigma^2 \rangle \quad (2.14)$$

Où : E module de *Young* ; ν coefficient de *Poisson* ; σ taux de microcontraintes.

4.5. Stratégie d'affinement des diffractogrammes de *R.X.*

La méthode *Rietveld* étant un processus d'affinement structurel et non une méthode de détermination de la structure. Il est donc utilisé au stade presque final d'une étude structurale. Par conséquent, Nous avons adopté une stratégie d'affinement qui consiste à trouver le réseau réciproque à partir de la position des pics. Après avoir enregistré les données, la consultation de la base des données de structure cristalline inorganique *ICSD* « *Inorganic Crystal Structure Database* » permet de rechercher le matériau ayant un diagramme de poudre similaire, qui peut être suggérer comme modèle structurel. Si tel est le cas, la dernière étape de l'indexation est de choisir les meilleures solutions parmi les solutions proposées. Pour la proposition d'un modèle initial pour démarrer un affinement.

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons introduit quelques concepts liés au broyage mécanique haute énergie, sa modélisation, son principe et ses paramètres. Nous avons aussi présenté les notions physiques et méthodologiques de la technique de broyage mécanique. A la fin du chapitre nous avons développé une revue sur la diffraction des rayons X utilisé comme technique de caractérisation structurale principale combinée à la théorie de *Rietveld* qui nous permettra d'affiner les diffractogrammes de rayons X pour mieux comprendre l'évolution de la structure, la microstructure et le mécanisme de formation de nos phosphures ainsi que le calcul de plusieurs propriétés physiques que nous discuterons dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux de l'analyse structurale et microstructurale des poudres nanostructurées $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

1. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

1.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X

L'évolution structurale de l'alliage $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) en fonction du temps de broyage a été suivi par diffraction des rayons X . La figure (3.1) représente la superposition des spectres de diffraction des poudres broyées durant 0, 1 et 2 h.

Les spectres de DRX des échantillons se ressemblent à première vue. L'enveloppe représente la superposition de plusieurs sous spectres de forme de pics lorentziens et gaussiens. Un affinement de certains pics de diffraction et une augmentation de leurs intensités avec l'augmentation du temps de broyage, est remarquable entre 1 et 2 h de broyage. Selon le data base du diffractomètre utilisé, ces pics sont représentatifs des phosphures CrP et CrP_2 en plus de la solution solide du chrome.

La forme plus au moins lorentzienne de ces pics reflète une taille de grain élevée et un taux de microdéformation faible. Toutefois, il ne faut pas oublier que la surface sous les pics représentatifs de chaque phase présente représente le pourcentage de cette dernière. Ainsi, la variation de l'intensité des pics peu aussi être due à la variation des pourcentages de phases présentes lors du broyage mécanique. Un affinement de ces DRX grace au logiciel Maud nous permettra de faire une étude plus poussée.

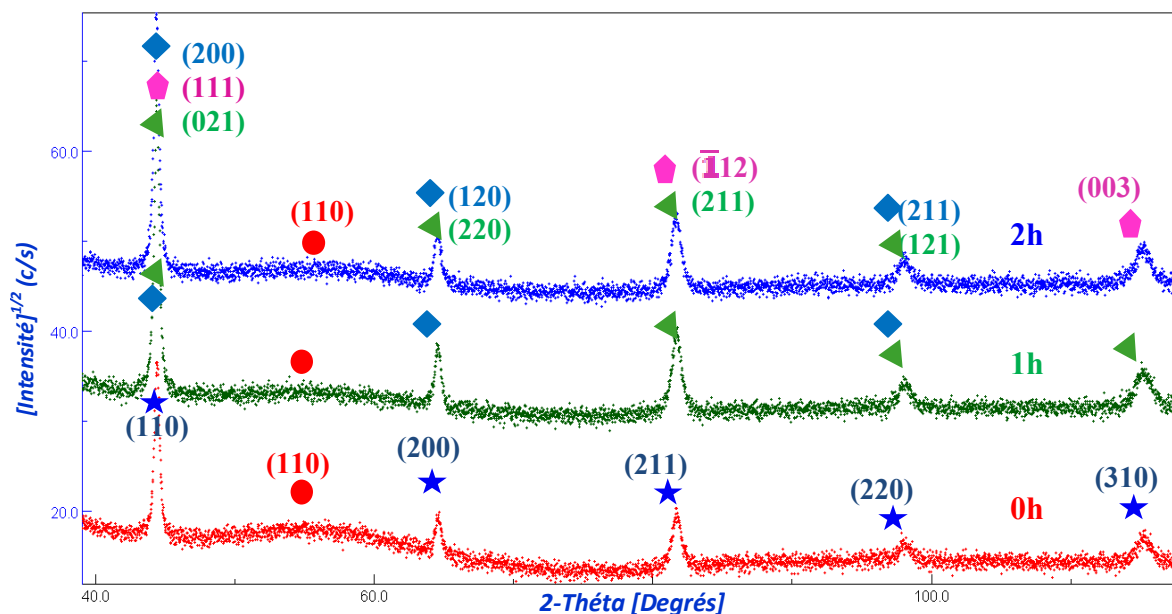


Figure (3.1) : Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) en fonction du temps de broyage : ● P, ★ α -Cr, ◆ δ -Cr, ▲ CrP, ◆ CrP_2 .

1.2. Diffractogramme de rayons X du $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) non broyé

La figure (3.2) montre l'affinement *Rietveld* du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) non broyées avec une représentation des sous spectres. Le meilleur ajustement est obtenu avec deux phases, α -Cr et P, de même structure cubique centrée, mais possédant différents paramètres cristallins, taux de microdéformations et différentes tailles moyennes de grains.

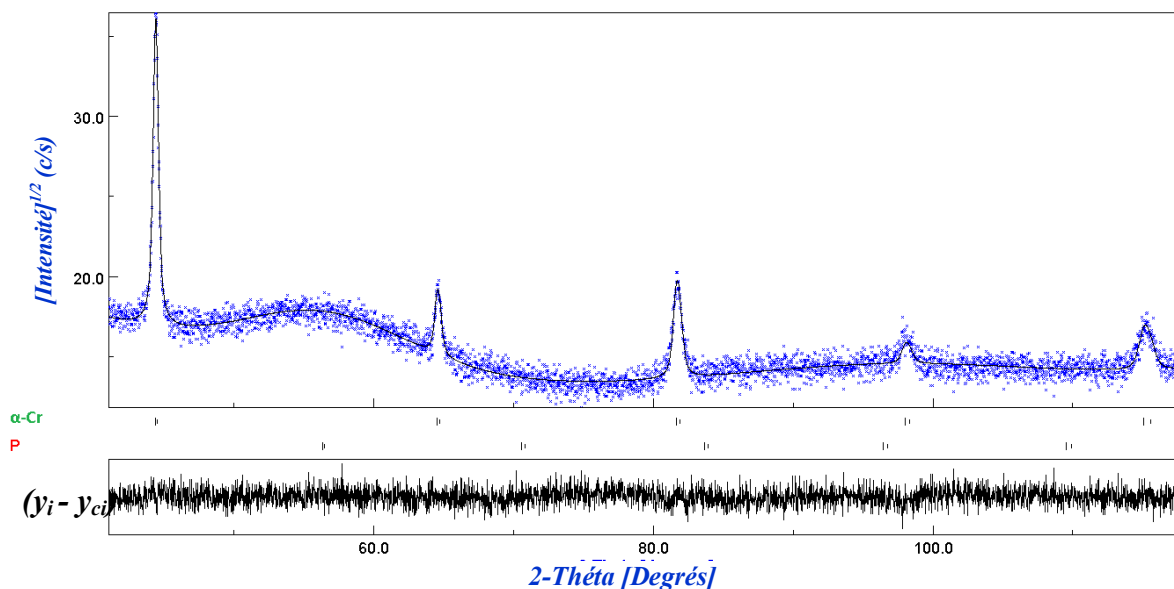


Figure (3.2) : Affinement *Rietveld* du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) non broyé. (Sig=1.03; $R_w = 6.64$ $R_{wnb} = 5.86$; $R_b = 5.25$; $R_{exp} = 6.45$)

Le modèle d'affinement choisi est un modèle isotropique pour la distribution des tailles de grains et des taux de microcontraintes des phases P et α -Cr. La figure (3.3) présente un agrandissement des pics les plus intenses et les formes simulées des grains qui résultent de l'affinement avec le modèle cité.

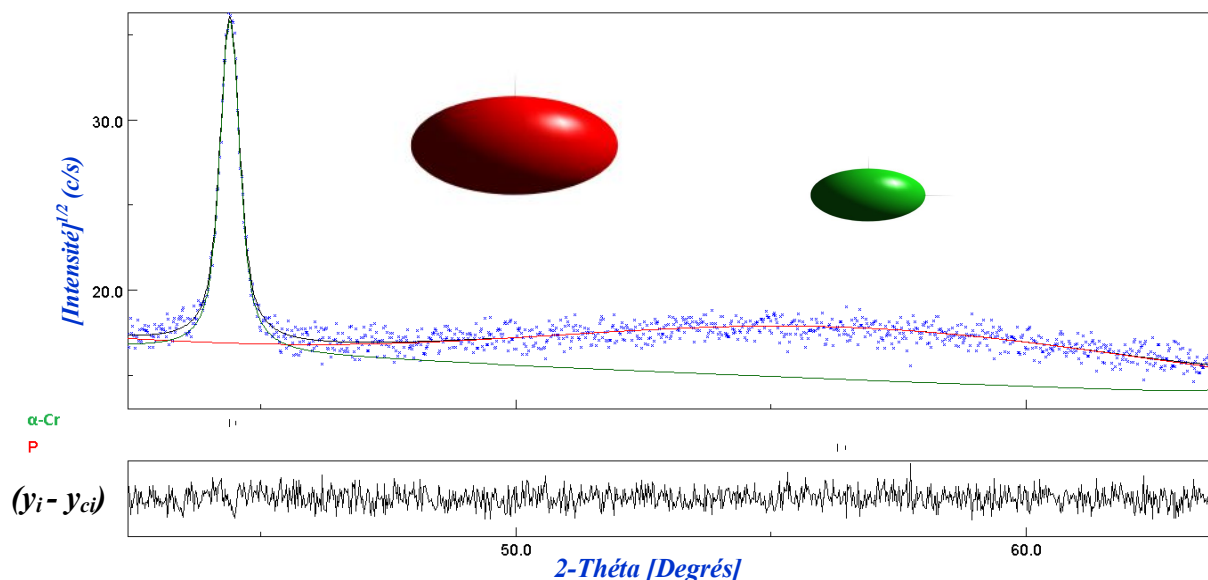


Figure (3.3) : Représentation des sous spectres des pics les plus intenses, α -Cr et P, du DRXité du mélange $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) non broyé et leurs formes de grains.

On remarque que le spectre du phosphore est de forme gaussienne peu intense et plus élargie par rapport au spectre du α -Cr qui est de forme lorentzienne. L'élargissement serait essentiellement dû à la nature amorphe de départ du phosphore rouge. Le chrome étant un métal de nature cristalline bien ordonnée ces pics sont de forme lorentzienne plus au moins élargie par la présence probable de défauts cristallins micrométriques. Les positions des pics sont légèrement en décalage par rapport aux positions des pics théorique fournies au premier chapitre. Cela est probablement dû à la présence d'impureté.

1.3. Diffractogramme de rayons X du $Cr_{60}P_{40}$ (mass.%) broyé pendant 1 h

La figure (3.4) présente l'affinement *Rietveld* du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) broyées pendant 1 h. Le meilleur modèle d'affinement du spectre de DRX a été obtenu avec une composante de trois phases le phosphore de structure cubique centrée et deux nouvelles phases à savoir : le δ -Cr de structure type *A15* et le phosphore monphasé CrP. Le modèle isotropique a été adopté pour la phase P et anisotropique, une distribution des tailles de grains et des taux de microcontraintes, pour les phases CrP et δ -Cr.

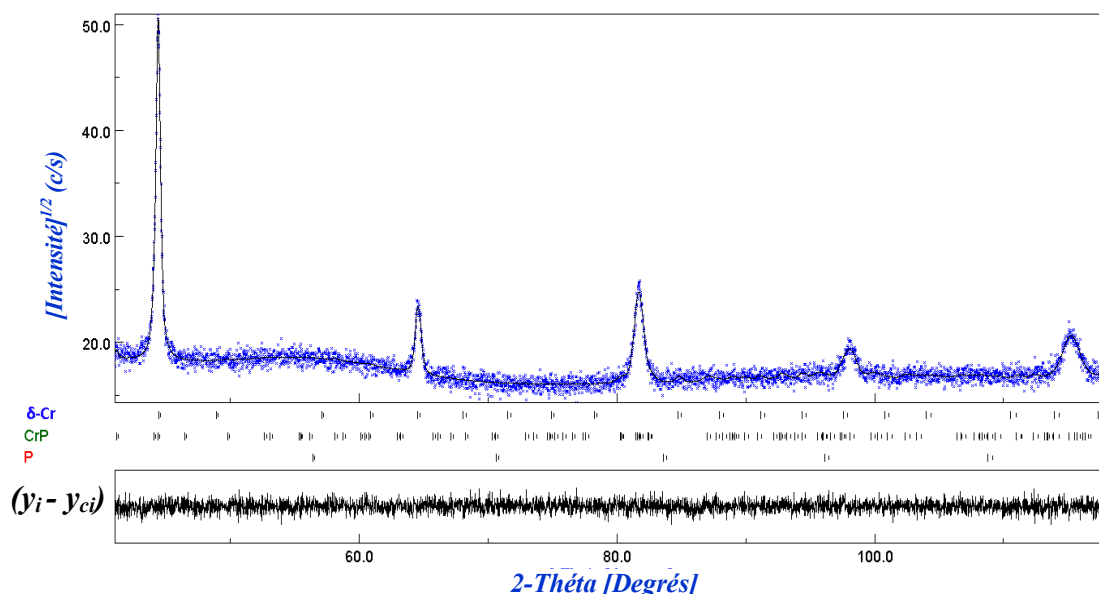


Figure (3.4) : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) broyé pendant 1 h.
(Sig= 1.02; R_{wp} = 5.74; R_{wnb} = 4.37; R_b = 4.54; R_{exp} = 5.59).

D'après les résultats obtenus, lors du broyage mécanique du mélange de poudres de phosphore et de chrome sous les conditions fixées l'affinement *Rietveld* indique une transformation allotropique « Cubique centrée (cc) $\rightarrow$ Cubique type *A15* » du chrome après 1 h de broyage. En effet la phase α -Cr initiale, avant broyage, de structure cubique centrée, de groupe d'espace $Im-3m$ se transforme en la phase δ -Cr de structure cubique type *A15* de groupe d'espace $Pm-3$.

En réalité les pics α -Cr-cc pur disparaissent complètement après 1 h de broyage. Cela peut s'expliquer par la dissolution du phosphore dans la matrice de chrome type-cc et ainsi à la formation d'une nouvelle solution solide $Cr(P)$ de structure cubique type *A15*, Fig. (3.5), avec une position des pics légèrement décalée respective de $44,39 \pm 2^\circ$ et $44,31 \pm 2^\circ$. Cependant ces derniers ont une taille de grains de 44 ± 2 nm et $49 \pm 2,0$ nm, respectivement. Le pourcentage du α -Cr initial est prédominant au départ (60 mass.%) et s'annule complètement après 1 h de broyage en faveur de la solution solide δ -Cr ce qui suggère que le phosphore se diffuse rapidement dans la matrice du chrome. Cela peut être confirmé par l'extension du volume de réseau de la phase α -Cr qui passe d'un paramètre de maille de $0,2883 \pm 0,02$ nm à $0,4784 \pm 0,02$ nm. L'expansion du réseau est finalement causée par les effets combinés des déformations plastiques et l'insertion par diffusion des atomes de soluté, P, dans le réseau du chrome, α -Cr.

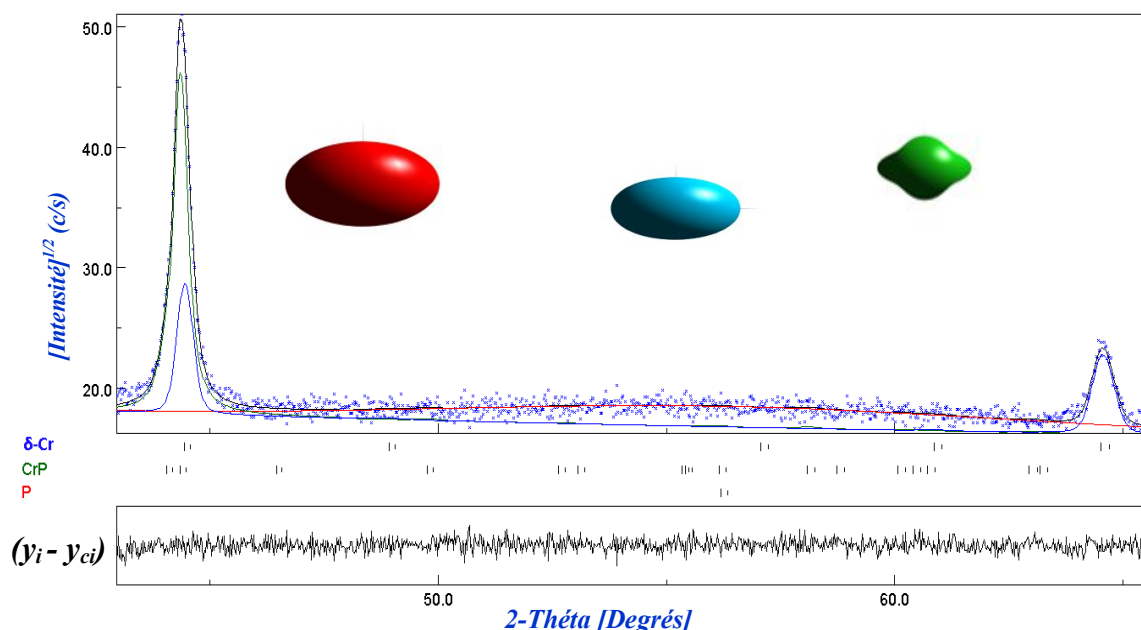


Figure (3.5) : Représentation des sous spectres des phases, présentes dans le mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) broyées pendant 1 h, et leurs formes de grains.

Ce type de transformation allotropique du chrome a été constaté dans le système $Cr-Ni$. Les deux phases σ et δ peuvent être conservées à température ambiante par trempe à $1250^{\circ}C^{(1)}$. Nous pouvons même faire l'analogie de ce type de transformation entre notre système étudié $Cr-P$ et le système $Fe-C$. En effet, à basse température, l'acier est biphasé à l'état stable : il est composé de cristaux de fer avec du carbone en solution solide (structure ferritique ou α), et de cristaux de carbures de fer Fe_3C . L'acier présente une transformation allotropique lors de laquelle il passe de la structure cubique centrée à basse température (ferrite α) à la structure cubique à faces centrées à haute température (structure austénitique ou γ). Cette température de transformation dépend de la teneur en carbone ; ceci est représenté par la ligne $A3$ du diagramme binaire fer-carbone $^{(2)}$. Cette analogie nous permet d'expliquer le changement de structure du chrome pur de la structure cubique centrée à la structure cubique type $A15$ par l'insertion des atomes de phosphore dans la matrice de départ et leur distribution selon la structure de cette dernière.

Des études de diffraction électronique ont montré que les particules de chrome pur ont la structure ordinaire cubique centrée du chrome lorsque l'argon utilisé lors de leur élaboration contient une petite quantité d'air ou d'oxygène, mais qu'elles ont une nouvelle structure lorsque l'argon est pur. La nouvelle structure est cubique de type $A15$ nommée, δ -Cr. Elle a un réseau primitif cubique avec une constante de réseau $a_0 = 4,588 \pm 0,001 \text{ \AA}$. La

maille élémentaire contient huit atomes de chrome ; le groupe d'espace est Pm-3 ; un atome occupe la position : (0, 0, 0) un deuxième occupe la position (1/2, 1/2, 1/2) et 6 atomes de Cr en position: (1/4, 0, 1/2) ; (1/2, 1/4, 0) ; (0, 1/2, 1/4) ; (3/4, 0, 1/2) ; (1/2, 3/4, 0) ; (0, 1/2, 3/4), Fig. (3.6), (Kimoto et al., 1967). Le travail sous gaz inerte pur serait donc l'une des causes de la transformation allotropique du chrome observée dans nos poudres lors du broyage mécanique.

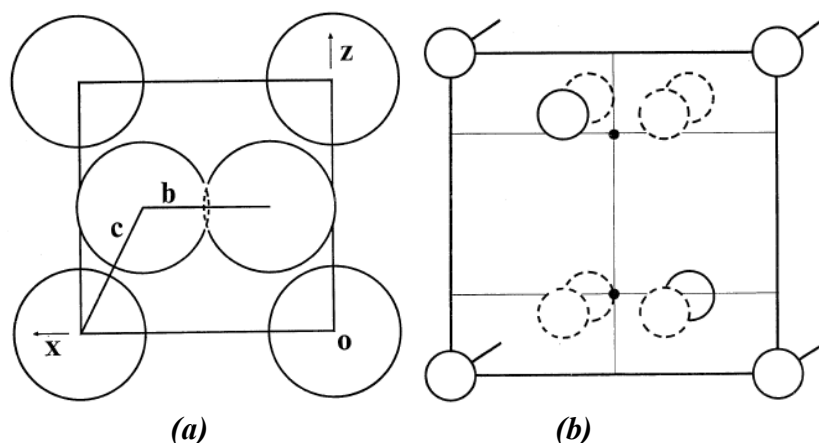


Figure (3.6) : Représentation de la projection de la structure type A15 du chrome sur l'un des plans du cube de la maille élémentaire (Kimoto et al., 1967).

De plus, nous pouvons constater, Fig. (3.5) que l'intensité du pic le plus intense de la solution solide du phosphore dans le chrome, δ -Cr est nettement inférieure à l'intensité du chrome pur, α -Cr, des poudres non broyées. Cette diminution en intensité se reflète parallèlement sur l'augmentation de l'intensité du pic de CrP. Nous pouvons supposer que les transformations à l'état solide par broyage mécanique passent par plusieurs phénomènes à savoir la diffusion du phosphore dans la matrice hôte α -Cr ; la transformation allotropique du α -Cr de structure Cc en une solution solide cubique δ -Cr type A15 et ainsi la formation du monophosphure CrP. La formation de ce phosphure en premier parmi tous les phosphures du système Cr-P est due à son faible enthalpie de formation qui est égale à $\Delta H_f = - 0.665$ eV/atom (Jeitschko et al., 1983).

La formation de ce type de monophosphure, CrP, avec une structure cristalline orthorhombique, a été établie par de nombreux chercheurs par différentes techniques (Granger, 1897 et 1898 ; Maronneau, 1900 ; Dieckmann, 1914 ; Nowotny, 1938 ; Schonberg, 1954 ; Ripley, 1962 ; Selte et al, 1975). Selon une estimation brute, le CrP se décompose à 1360 °C et a une stabilité thermique élevée due à son caractère partiellement ionique

(Schonberg, 1954) qui lui confère d'excellentes propriétés telles que la résistance à l'oxydation, la résistivité électrique et la dureté (Ripley, 1962).

1.4. Diffractogramme de rayons X du $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ broyé pendant 2 h

La figure (3.7) montre l'affinement *Rietveld* du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyées pendant 2 h. Le meilleur ajustement est obtenu avec un modèle anisotropique constitué d'un ensemble de quatre phases possédant différentes propriétés structurales dont : le P cubique centrées, une solution solide cubique type A15, $\delta\text{-Cr}$, et deux phosphures orthorhombiques CrP et monoclinique CrP_2 .

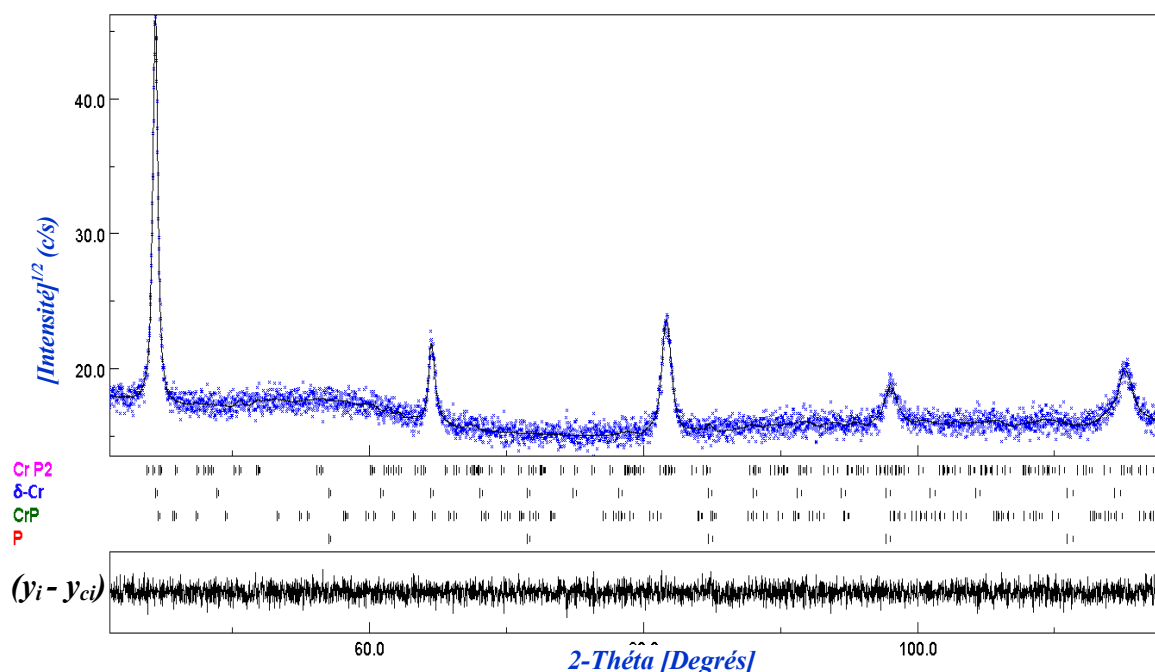


Figure (3.7) : Affinement *Rietveld* du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres $\text{Cr}_{60}\text{P}_{40}$ (mass. %) broyé pendant 2 h.

(Sig= 1.02; R_w = 6.01; R_{wnb} = 4.50; R_b = 4.77; R_{exp} = 5.88).

La formation du CrP_2 après 2 h de broyage mécanique est due à son enthalpie de formation plus élevée que celle du CrP et égale à $\Delta H_f = -0.597$ eV/atom. D'après ces résultats, il est évident qu'avec l'augmentation du temps de broyage les outils de broyage fournissent à la poudre assez d'énergie pour que le CrP formé à 1 h de broyage et dont l'énergie de décomposition est de 0.054 eV/atom (Jeitschko et al., 1983) subisse à 2 h une démixtion en faveur du CrP_2 . Cette démixtion provoque un enrichissement local en atome de P qui doit être égale à 67 %at. de P pour la formation du CrP_2 . Cette hypothèse est supportée par l'augmentation du pourcentage du CrP_2 au dépend de celui du CrP qui passe de 67.66 % à

19,02% entre 1 et 2 h de broyage. La formation du phosphure type CrP_2 a été constatée lors de l'utilisation plusieurs techniques de la métallurgie (Failer, 1941) ; (Schonberg, 1954) et (Jeitschko et al, 1973).

Cependant, il faut noter que les pics de diffraction du phosphore, Fig. (3.8), sont légèrement décalés en terme d'angle de diffraction le pic le plus intense de cette phase est présent dans notre DRX à $44,14^\circ$ alors qu'on retrouve un pic qui lui correspond dans le DRX de la phase de référence à 43.93° . Ce décalage peu être associé aux déformations induites par le broyage mécanique. Ces déformations se reflètent sur la forme du pic qui s'élargi en allant vers sa base. Une étude microstructurale poussée révélera les causes de cet élargissement par l'affinement des paramètres microsturcuturaux à savoir : la taille des grains et le taux de microcontraintes. L'intensité des sous spectres de chaque phase présente varie par rapport aux résultats obtenus après 1 h de broyage. En effet, celles du P et du CrP diminué considérablement en faveur de celles du CrP_2 formé et du Cr résultants de la démixture du CrP .

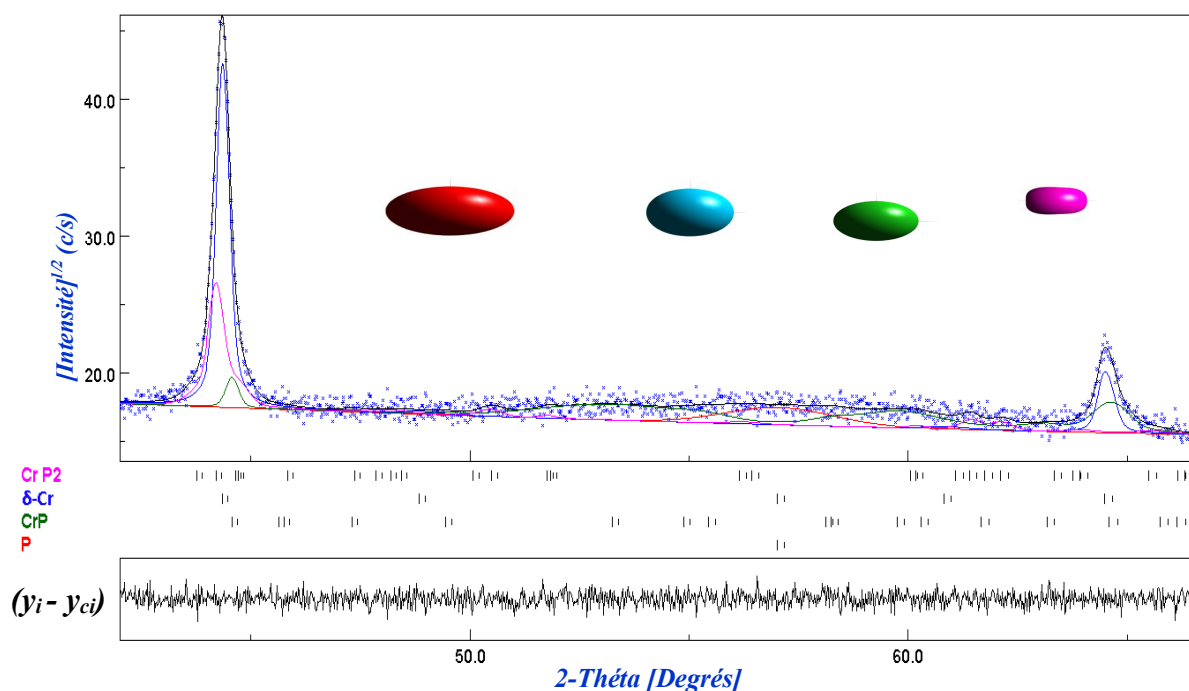


Figure (3.8) : Représentation des sous spectres des phases, présentes dans le mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) broyées pendant 2 h, et leurs formes de grains.

1.5. Effet du temps de broyage sur les paramètres cristallins

L'affinement des pics de diffraction avec le logiciel MAUD nous a permis d'ajuster les paramètres structuraux pour obtenir le meilleur affinement possible comparable aux résultats

expérimentaux. Les valeurs des paramètres de maille relevé après ajustement des diffractogrammes de rayons X ont été étudié par suivi de leurs évolution, pour chaque phase présente dans le mélange de poudre $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %), en fonction du temps de broyage. Cette évolution est traitée à l'aide du logiciel Origin version 8. Le suivi de la variation des paramètres structuraux nous permettra de comprendre quel type de sollicitation a subi chaque phase que ce soit un cisaillement, une compression ou une traction.

1.5.1. La phase P

L'évolution du paramètre de maille « a » du phosphore rouge en fonction du temps de broyage dans l'alliage $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) est illustrée dans la figure (3.9). La variation du paramètre cristallin du phosphore dans le mélange de poudre $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) montre l'existence de deux stades.

Dans le premier stade on observe une augmentation du paramètre cristallin jusqu'à une valeur maximale égale à 0,2419 nm enregistrée après 1 h de broyage suivie d'une diminution du paramètre cristallin sans revenir à sa valeur initiale avant broyage. Ces variations sont tributaires aux phénomènes de compression et traction des mailles lors du broyage mécanique par écrasement des poudres fragile du phosphore rouge entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres.

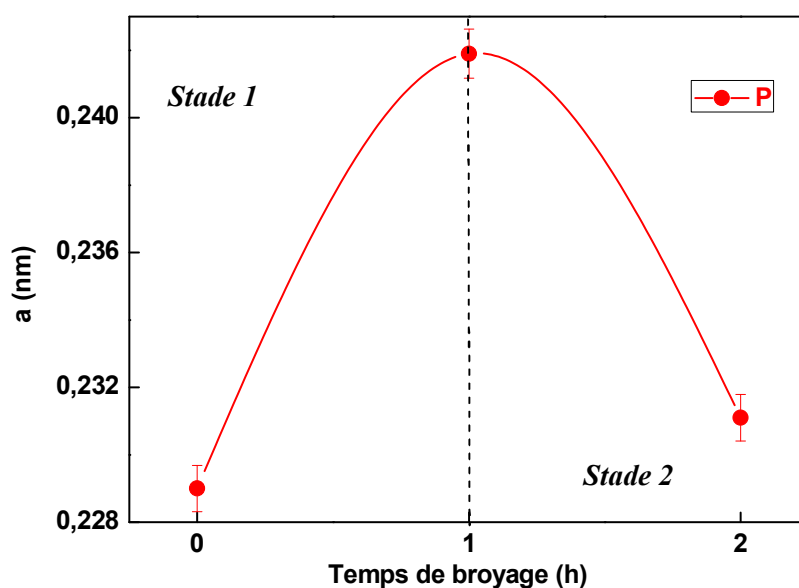


Figure (3.9) : Évolution du paramètre de maille «a» de la structure du phosphore en fonction du temps de broyage.

1.5.2. La phase Cr

La figure (3.10) présente l'évolution du paramètre de maille « a » de la phase α -Cr pur de structure cubique centrée (Cc) et de la solution solide de phosphore dans le chrome, δ -Cr, de structure cubique type *A15* en fonction du temps de broyage. On observe une augmentation considérable du paramètre cristallin du chrome qui passe d'une valeur de 0.2883 ± 0.05 nm à une valeur de 0.4784 ± 0.05 nm en 1 h de broyage puis se stabilise. Cette augmentation montre que les différents phénomènes physique générés par le broyage mécanique haute énergie conduisent d'un coté à un étirement des structures cubiques et d'un autre coté à la diffusion en masse des atomes de phosphores dans la structure Cc qui cause le changement du réarrangement des atomes dans la maille du chrome, α -Cr, pour transformer sa structure cristallographique en cubique type *A15*, δ -Cr, causant ainsi l'allongement de ses paramètres cristallins par enrichissement en phosphore.

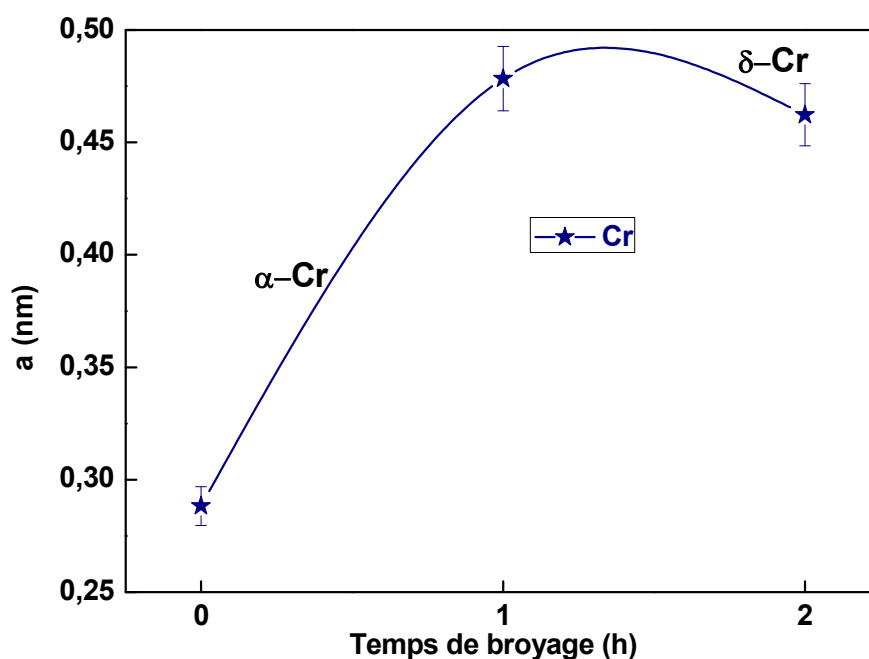


Figure (3.10) : Évolution du paramètre de maille « a » des structures du Cr en fonction du temps de broyage.

Ces résultats confortent notre hypothèse de la transformation allotropique du Cr pur, α -Cr, en une solution solide du phosphore dans le chrome, δ -Cr, avec une nouvelle structure et donc un paramètre de maille très différent de celui de la phase pure. Le phosphore avec un rayon atomique égale à 1 Å préfère les sites de substitution du chrome de rayon atome plus

élevé égale à 1,4 Å. De ce fait la maille de la solution de substitution du phosphore dans le chrome sera moins compacte que celle du chrome pur et donc sujette à plus de sollicitations mécanique par broyage. La formation d'une solution solide de chrome (Cc) mais sans changement de structure a été observé lors du broyage de l'alliage $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 90$), (Louidi *et al.*, 2012) cela est probablement du au fait que le soluté dans ce cas le Co est un métal ductile comme le Cr et son rayon atomique de 1,35 Å est proche de celui du Cr ce qui n'est pas le cas du phosphore fragile.

1.5.3. La phase CrP

La figure (3.11) montre l'évolution des paramètres cristallins « a, b et c » du phosphure CrP en fonction du temps de broyage. On remarque une stabilité des paramètres cristallins « a et b » et une légère variation du paramètre « c » qui passe par une valeur maximale à 1 h de broyage mécanique.

Les variations des paramètres cristallins d'une phase formée sont attribuables au degré d'ordre de cette dernière. En effet, ce phosphure a enregistré une distribution de tailles et de microcontraintes. Cette texture lui vaudra une inhomogénéité de ses grains constitués de maille déformés selon l'axe Z d'après ces résultats. Ce type de monophosphure a été obtenu lors de l'étude de revêtement de chrome produit par dépôt autocatalytique (Tharamani *et al.*, 2004).

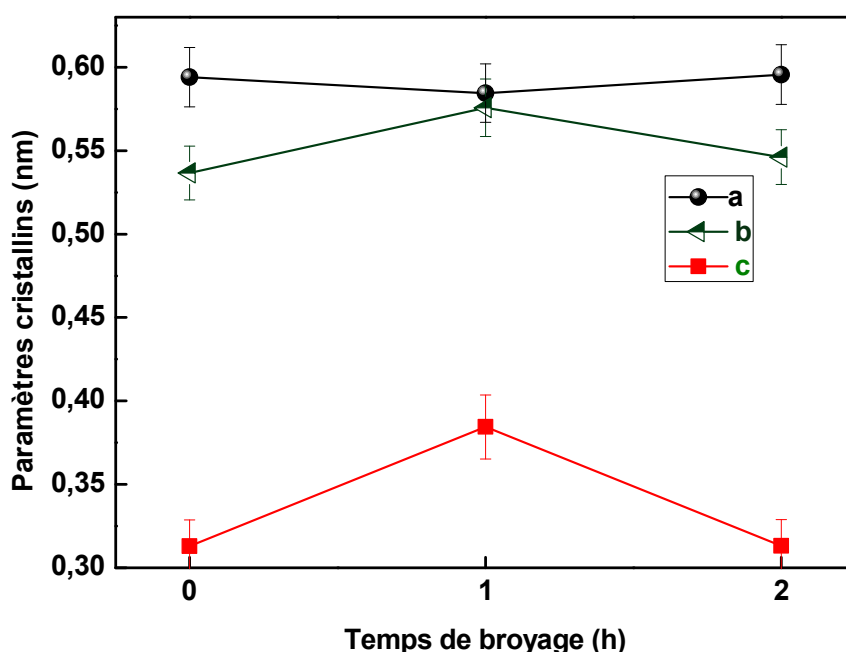


Figure (3.11) : Évolution des paramètres de maille « a », « b » et « c » de la structure CrP en fonction du temps de broyage.

1.5.4. La phase CrP_2

Pour la phase CrP_2 , presque aucune variation des paramètres cristallins « a, b et c » en fonction du temps de broyage n'est notée, Fig. (3.12). Cette phase qui n'apparaît qu'à partir de la deuxième heure de broyage reflète déjà sa dureté par la stabilité de ses paramètres cristallins. Le broyage n'a aucun effet sur sa structure c'est la un résultat idéal que nous avons obtenu. Ce type de phosphure riche en phosphore est techniquement difficile à former. En effet, sa formation a été observé seulement à haute pression (*Jeitschko et al., 1968*). Ce qui rend nos résultats très intéressants industriellement vu la facilité de la technique utilisée pour l'obtention de ce phosphure et surtout la reproductibilité de ses résultats

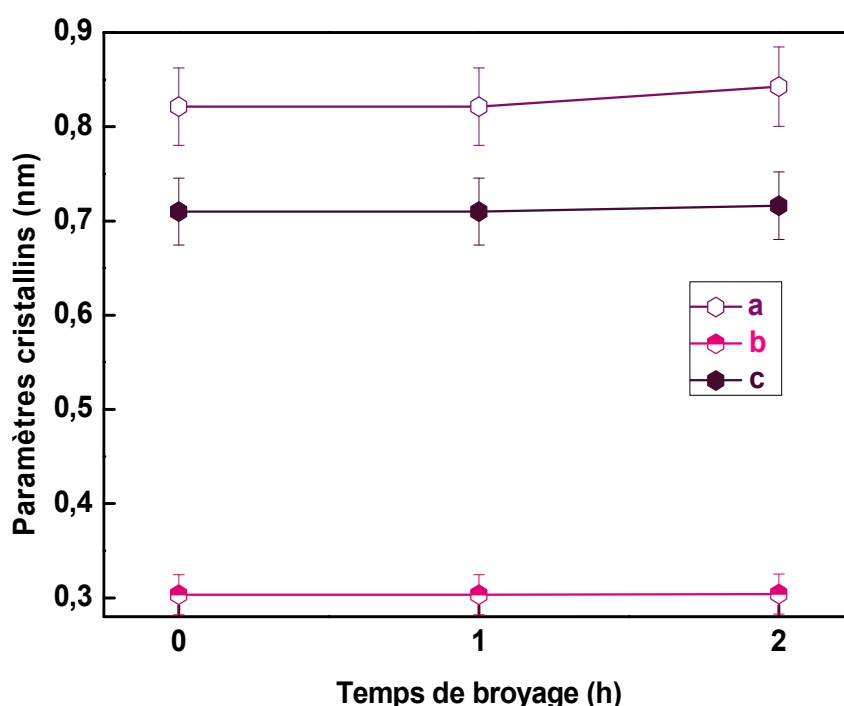


Figure (3.12) : Évolution des paramètres de maille « a », « b » et « c » de la structure CrP_2 en fonction du temps de broyage.

2. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES

2.1. Tailles des grains

La figure (3.13) montre l'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle L \rangle$, des réactants Cr et P en fonction du temps de broyage. Le chrome enregistre de faibles tailles de grains nanométrique comparé au phosphore. Cela est lié à la nature des deux éléments qui est pour le premier cristallin- ductil et amorphe-fragile pour le second, respectivement. Ainsi, cette

différence de propriétés entre les deux éléments du mélange de base fait à ce que le broyage mécanique provoque le soudage des grains du chrome et la fracture du phosphore.

On observe une légère augmentation de la taille de grains du Cr durant le broyage pour atteindre une valeur plus au moins stable de l'ordre de 47 nm en moyenne. Ce résultat laisse penser que ces petites variations de l'ordre de l'erreur sont causées par les phénomènes répétées de fracture et soudage qui ont pour effet de déformer les mailles sans avoir un grand effet sur la taille des grains. Par contre, pour la phase P les cristallites les plus fins sont détectées après 1 h de broyage avec une taille égale à 97.87 nm.

Une diminution linéaire de la taille des grains de P est observée suivi d'une stabilité de cette dernière entre 1 et 2 h de broyage. Ces variations sont dues aux phénomènes répétés et aléatoires de fracture, des particules des poudres. La taille moyenne des grains du monophosphure CrP, varie d'une valeur égale 13,73 à 19,02 nm après 2 heures de broyage ce qui reflète une phase de croissance de ces grains. Le phosphure CrP₂ qui n'apparaît qu'après 2h de broyage a des grains nanométriques très fins de 11,25 nm.

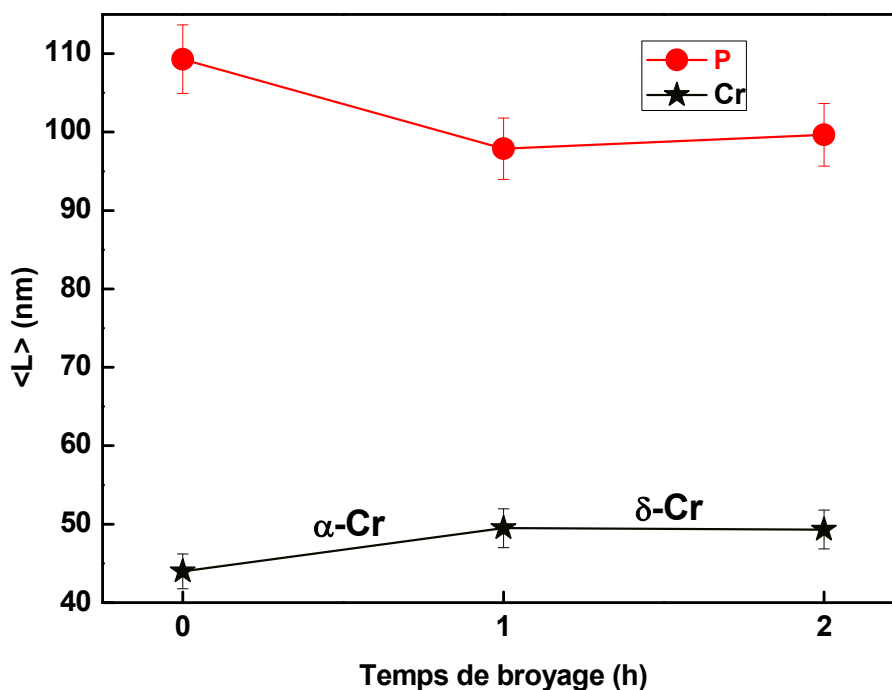


Figure (3.13) : Évolution de la taille moyenne des grains, $\langle L \rangle$, des structures Cr et P en fonction du temps de broyage.

2.2. Taux de microcontraintes

L'évolution des taux de microcontraintes, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, et la taille des cristallites, $\langle L \rangle$, des structures *Cr* et *P* en fonction du temps de broyage sont présentées dans la figure (3.14). Le taux de microcontrainte le plus élevé est enregistré dans la structure du phosphore. En fait, pour ce phosphore on remarque une légère augmentation du taux de microcontraintes jusqu'à une valeur maximale égale à 9.82 % dans le domaine de 0 à 1 h que nous pouvons corrélérer à la diminution de la taille moyenne de ses grains enregistrée auparavant.

Après une heure de broyage on enregistre une diminution remarquable et rapide de ce paramètre pour la même phase jusqu'à une valeur minimale égale à 1.91%. L'évolution de ce paramètre microstructural montre que la répétition du processus de soudage à froid conduit à une augmentation de la taille des cristallites et inversement. Pour les deux autres phases *Cr* et *CrP* la variation de taux de microcontraintes, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, est dans le domaine de 0 à 0.4 %, ces deux phases enregistrent la même valeur de ce paramètre à 2 h de broyage. Pour le *CrP₂* après à 2 h de broyage on enregistre un taux de microcontrainte égale à 0,8%. D'après ces résultats les taux de microcontraintes varient selon la structure et la nature de la poudre broyée.

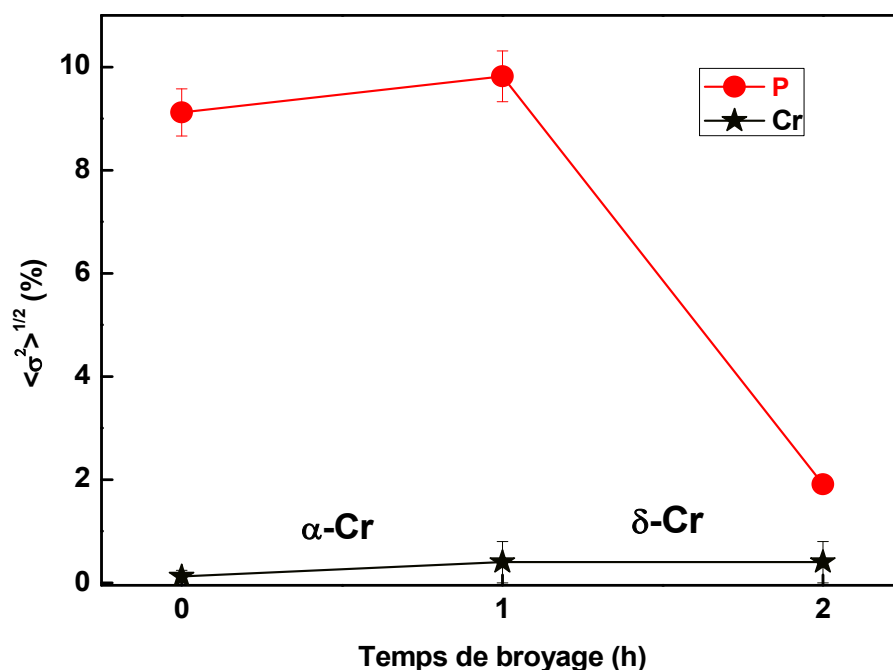


Figure (3.14) : Évolution du taux de microcontraintes, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, des structures *Cr* et *P* en fonction du temps de broyage.

2.3. Proportions de phases

Grâce à la théorie de *Rietveld*, l'analyse des profils de raies permet de décrire qualitativement et quantitativement les proportions de chaque phase dans le mélange de poudre de $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %). La figure (3.15) montre l'évolution des proportions de phases des structures de Cr , P , CrP et CrP_2 en fonction du temps de broyage. Deux stades distincts caractérisent la variation des proportions de phases. L'étude de la variation des proportions de phases va nous permettre de consolider nos hypothèses et conclusions faites précédemment sur la base des résultats structuraux par le suivi du chemin des réactions à l'état solide dans le système Cr-P.

Le stade 1, entre 0 et 1 h de broyage, caractérise la diminution, avec le temps de broyage, des proportions des phases α -Cr et P au profit du phosphore CrP qui atteint la plus grande proportion de phase de ce système avec une valeur de 67.66 % après 1 h de broyage. Au deuxième stade, entre 1 et 2 h, La proportion du phosphore rouge continue sa diminution linéaire et passe d'une valeur de 21.92 à 12.83 %. Celle du monophosphure CrP diminue dans ce stade caractérisant sa démixtion en faveur de la solution solide δ -Cr, dont la proportion augmente jusqu'à 37.85 % suite à un changement de structure (transformation allotropique). En plus de l'augmentation de la proportion de la solution solide δ -Cr le phosphure CrP_2 est formé au même moment suite à la démixtion du CrP avec une proportion égale à 27.72 %.

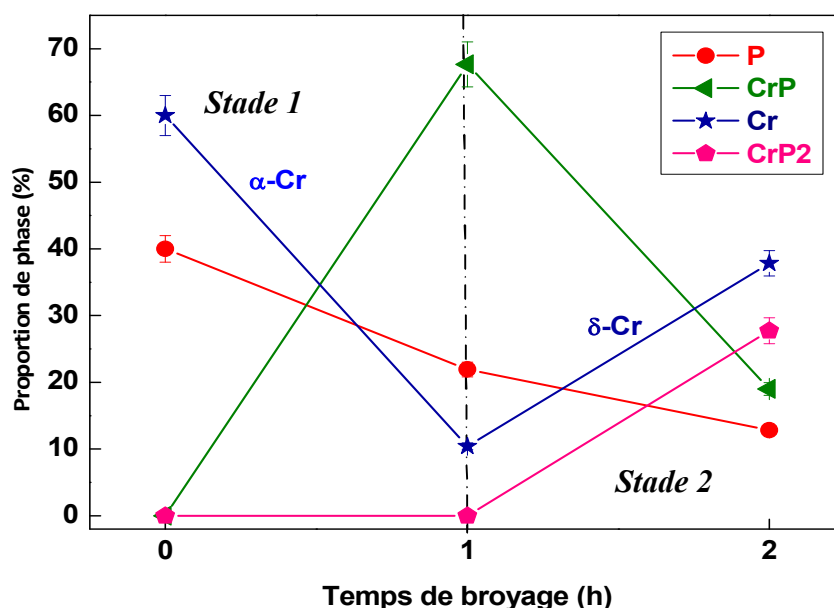


Figure (3.15) : Évolution des proportions de phases des phases P et Cr en fonction du temps de broyage.

Nous pouvons étudier l'évolution des réactions à l'état solide dans le mélange de poudre de $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) par le suivi de la variation des proportions des réactants comparée à celle des produits en fonction du temps de broyage, Fig. (3.16). On remarque une variation antagoniste durant le broyage logique. Avant le broyage le pourcentage de phase des réactants est de 100%, cela reflète qu'aucune réaction ne se produit entre les poudres pures non broyées. Dès le lancement du broyage mécanique, on note une augmentation de la proportion des produits au dépend de la proportion des réactants qui diminue linéairement avec des vitesses variable le long du broyage mécanique car le mélange de poudre change de nature au fur et à mesure que le broyage avance. Cela reflète la répétition et la compétition des phénomènes de fracture, de soudage et la formation des phosphures. Après 2 h de broyage la proportion des produits augmente atteint une valeur de 86 % et celle des réactants 14 %.

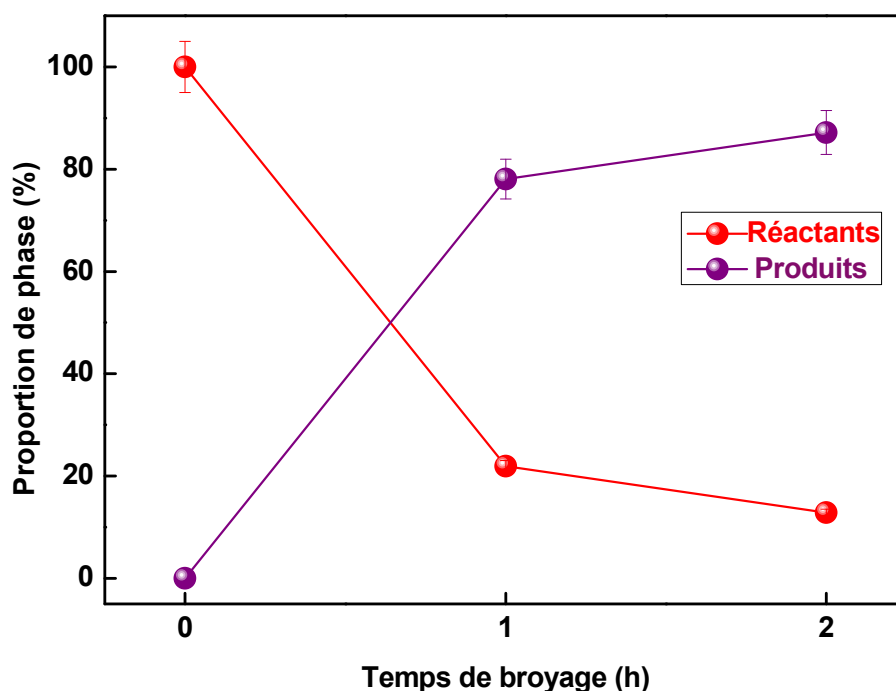


Figure (3.16) : Variation des proportions des réactants par rapport aux produits en fonction du temps de broyage.

2.4. Probabilité de présence d'antiphases

Au début des réactions à l'état solide il est possible d'avoir des réactions de mise en ordre, de petits domaines ordonnés en plein croissance dans différents points du cristal aux dépens de la matrice. Lorsqu'ils arrivent au contact les uns avec les autres, leurs sous réseaux peuvent ne pas coïncider. C'est-à-dire les deux domaines ont différents sous réseaux.

Ces deux domaines sont dits "domaines en antiphases" et l'interface entre eux s'appelle "paroi d'antiphase" (Scardi *et al.*, 2005). La paroi d'antiphase peut être considérée comme une faute d'empilement qui peut être de type thermiques non conservative et résulte du traitement de mise en ordre, ou des parois d'antiphase de glissements résultant de glissement des dislocations et donc conservative (Adda *et al.*, 1977).

La figure (3.17) présente la variation des probabilités de présence d'antiphase des structures Cr , P , CrP et CrP_2 en fonction du temps de broyage. La probabilité de présence d'antiphase est très faible dans les structures des deux phosphures formés par rapport à celle enregistrées dans les structures du Cr et P . Quelque soit le temps de broyage, la variation de ce paramètre pour la phase P est presque nulle. Tandis que la probabilité de présence d'antiphase est très élevée dans le chrome pur de départ et elle diminue rapidement pour s'annuler à la fin du broyage. Cette diminution peut être expliquée par une mise en ordre de la structure sous l'effet thermique du broyage mécanique qui favorise la relaxation des structures pures. La mise en ordre à grande distance qui se fait avec l'augmentation du temps de broyage par l'augmentation de l'énergie fournie et ainsi l'augmentation de la température locale.

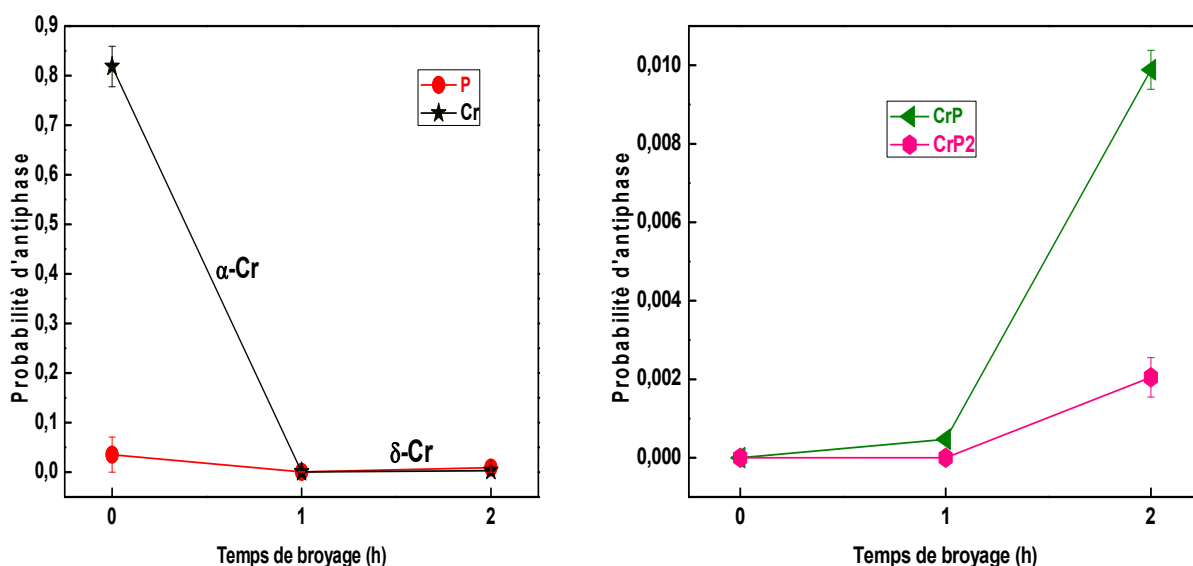


Figure (3.17) : Variation des probabilités de présence d'antiphases en fonction du temps de broyage.

L'évolution des probabilités de présence d'antiphase dans les structures des phosphures formés durant le processus de broyage, Fig. (3.17), augmente linéairement avec le temps de broyage et elle est plus élevée dans la structure cubique simple du monophosphure CrP que dans la structure orthorhombique du phosphure CrP_2 . Cette augmentation caractérise la formation de phosphure plus en moins désordonnés par la création du glissement de dislocations internes. Les valeurs de probabilité sont plus élevées dans la

structure du CrP se qui explique la demixion de se phosphure après 1 h de broyage par l'augmentation des défauts linéaires dans sa structure.

2.5. Densité de dislocations

La figure (3.18) montre la variation de la densité de dislocation des phases : P , Cr , CrP et CrP_2 en fonction du temps de broyage. Dans le premier stade entre 0 et 1 h de broyage mécanique, on remarque la densité de dislocation et très élevée dans la structure du phosphore qui est due à sa nature amorphe. Au dela de 1 h de broyage, la densité de dislocation de ce dernier diminue par anihilation thermique des dislocations jusqu'à une valeur de 0.05 nm^{-2} . Le chrome phase cristalline par excellence enregistre un taux très faible de densité le long du broyage mécanique. Dans les deux structures des phosphures formés on observe une augmentation plus au moins rapide dans la phase CrP jusqu'à atteindre la valeur de 1.66 nm^{-2} durant 2 h de broyage, cette augmentation est corrélée à l'accroissement du taux de microdéformations et elle est la cause de la demixion de ce phosphure. Ce paramètre augmente aussi pour la phase CrP_2 mais à une vitesse inférieure à celle du précédent phosphure.

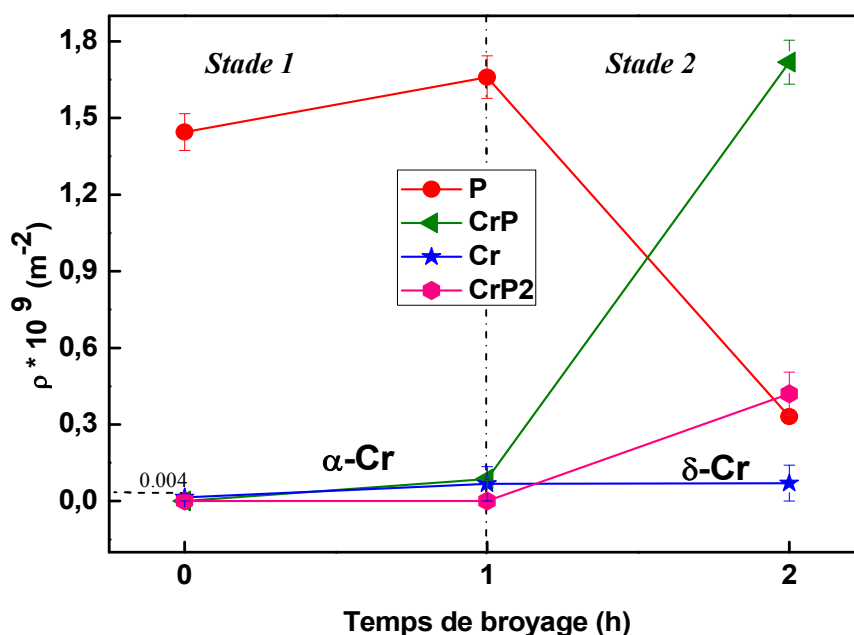


Figure (3.18) : Variation de la densité de dislocation des phases : P , Cr , CrP et CrP_2 en fonction du temps de broyage.

2.6. Défauts d'empilement

L'évolution de la probabilité de présence de l'ensemble des défauts d'empilement, SFP : *Staucking Fault Probability*, calculée sur la base des probabilités de présence de défauts intrinsèques, extrinsèques et doubles tirés de l'affinement *Rietveld* des *DRX* du mélange de

poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) en fonction du temps de broyage est très faible, Fig.(3.19). En fait, la création de dislocations et leur dissociation thermiques sous l'effet du broyage mécanique sont la source de ces défauts d'empilement.

Dans le cas du phosphore cette probabilité diminue avec l'augmentation du temps de broyage, Fig.(3.19a). Ceci peu être attribuer à la mise en ordre de cette phase par l'augmentation de la température interne sous l'effet du broyage mécanique. Pour les structures du chrome, Fig.(3.19a), on assiste à l'augmentation de cette probabilité pendant la première heure de broyage Au-delà de 1 h de broyage, la probabilité diminue rapidement. Ceci est imputable à la forte énergie fournie par les outils de broyage ce qui fait augmenter la température et ainsi provoquer la mise en ordre d'une nouvelle structure qui passe d'une structure cubique centrée à une structure cubique type $A15$. Ce résultat propose un mécanisme de réactions à l'état solide : anihilation des dislocations qui se transforme en défauts d'empilement que l'augmentation du temps de broyage annule par mise en ordre thermique et ainsi diminu la probabilité de présence des défauts d'empilement. Il faut noter que la variation de la probabilité de présence de défaut d'empilement est proportionnelle à la variation de la densité de dislocation dans la structure du phosphore, Fig. (3.19b).

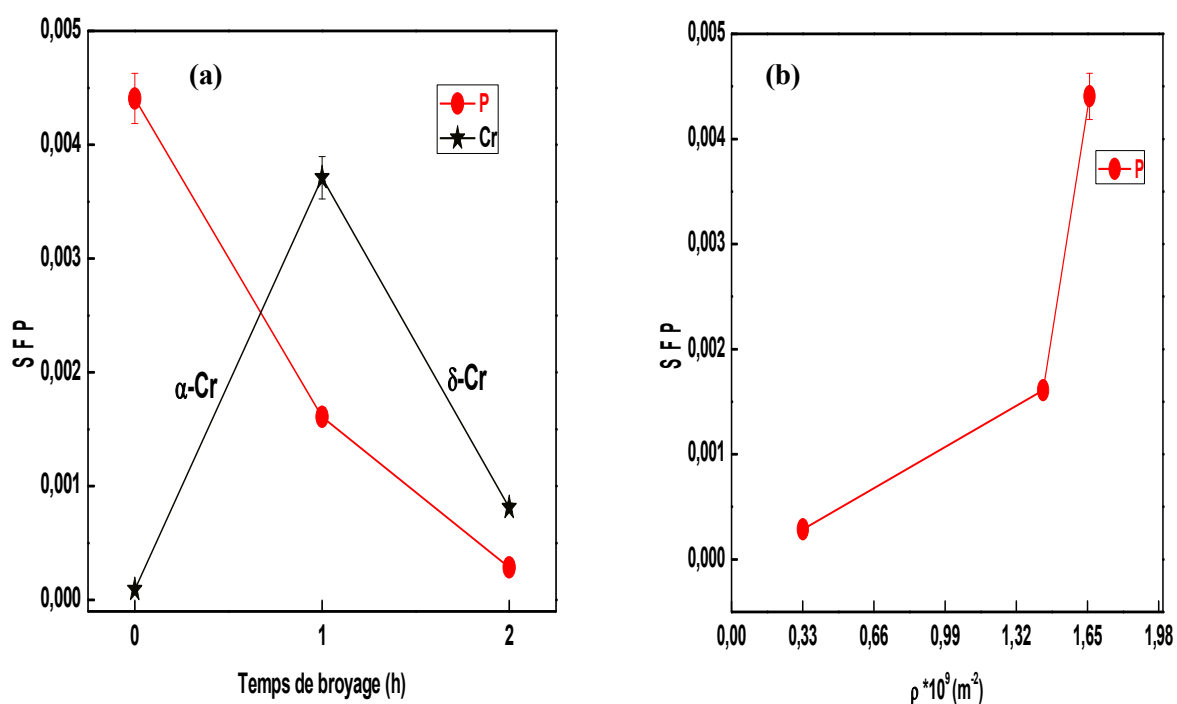


Figure (3.19) : Variation de la probabilité de présence de défauts d'empilement, SFP, dans les phases P et Cr, (a) en fonction du temps de broyage et (b) de la densité de dislocation de P.

3. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

3.1. Coefficient de *Poisson* et module de *Young*

Nous avons pu à l'aide du logiciel *Maud* simuler le coefficient de *Poisson* sur la base des mesures *DRX* obtenues pour nous permettre d'approfondir notre étude. L'évolution de ce coefficient pour les phases *Cr* et *P* en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure (3.20). Pour le monophosphure *CrP* la valeur du coefficient de *Poisson* passe d'une valeur de 1,09 à -0,76 entre 0 et 1 h de broyage mécanique. D'autre part, le phosphure *CrP₂* formé après 2 h de broyage enregistre un coefficient de *Poisson* égal à 0.232 proche de celle des matériaux micrométriques. Toutefois, les valeurs du coefficient de *Poisson* du *Cr* sont positives et bien supérieures à celles des matériaux micrométriques et à celles du phosphore qui atteint des valeurs négatives comme le *CrP*. En fait, le coefficient de *Poisson* varie en fonction de la structure du chrome. Il augmente lorsque la structure est du type cubique centrée pour atteindre sa valeur maximale et diminue ensuite lorsqu'on forme la structure cubique type *A15*. Le nombre d'atome de *P* présent dans la nouvelle structure du chrome, δ -*Cr*, qui passe à 2 atomes par maille est susceptible d'être la cause de cette diminution

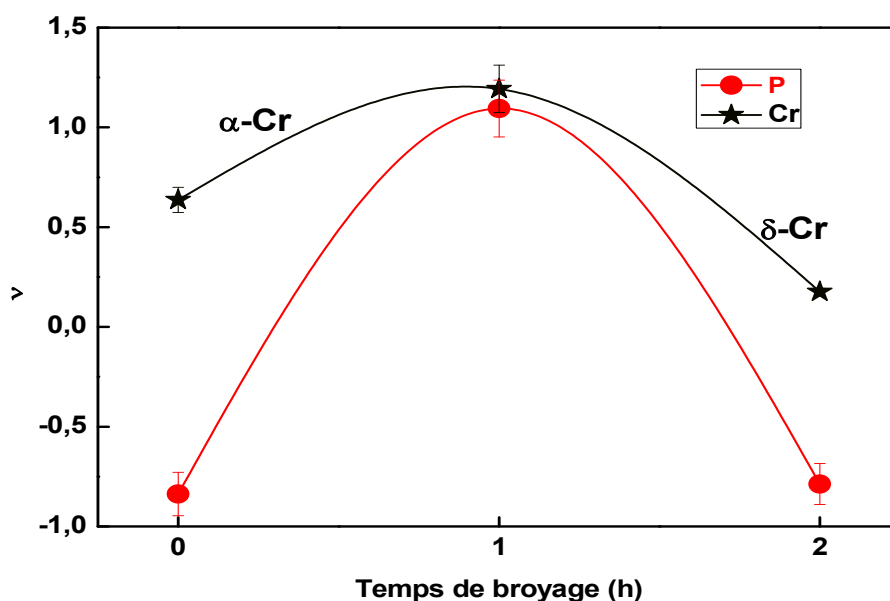


Figure (3.20) : Évolution du coefficient de *Poisson* des phases *Cr* et *P* en fonction du temps de broyage.

Le coefficient de *Poisson* négatif est une conséquence de la théorie classique de l'élasticité. Ceci implique que les phases *P* et *CrP* sont, à un moment du broyage, de type "auxétiques". Se comportent se fait par un gonflement ou une dilatation de leur section transversale sous sollicitation longitudinale en traction et une contraction sous l'effet d'un chargement en compression ce qui est donc le cas de nos poudres sous l'effet du broyage

mécanique (Azoti, 2012). Ce type de phases présente des capacités supérieures pour absorber l'énergie, amortir les chocs et résister à la fracture. Leur étude est assez récente et ils sont surtout utilisés comme antichocs (emballages, armures, protège - genoux etc.) (Hoguin, 2018). D'un autre côté, les calculs avec logiciel *Maud* basés sur les données expérimentales des diffractogrammes de rayons X du binaire $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) montre que les valeurs moyennes du module d'élasticité de *Young* sont proches de ceux des métaux égaux à 200 GPa.

3.2. Énergie stockée

L'énergie stockée, E_s , est l'énergie retenue dans le matériau après la déformation plastique. Elle intervient également dans les phénomènes accompagnant l'évolution à hautes températures des matériaux déformés à froid. La figure (3.21) présente l'évolution des valeurs de l'énergie stockée dans les phases *Cr* et *P* au cours du processus de broyage estimée avec le logiciel *Maud* sur la base des données de la *DRX*.

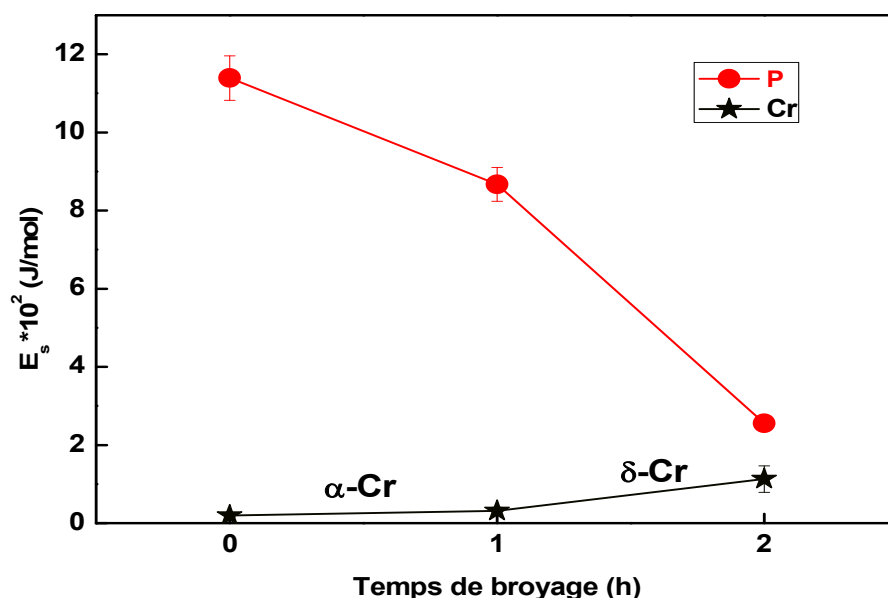


Figure (3.21) : Évolution de l'énergie stockée, E_s , dans les phases *Cr* et *P* en fonction du temps de broyage.

L'énergie stockée dans le phosphore rouge diminue avec l'augmentation du temps de broyage contrairement à celle stockée dans le chrome qui augmente lentement avec le temps de broyage. Cette augmentation reflète l'état hors équilibre et instable du chrome qui passe d'une structure cubique centrée à une autre plus complexe de type *A15*. Pour le phosphore CrP l'énergie stockée augmente d'une valeur de 8.79 à 390.71 (J/mol) entre 1 et 2 h de broyage et

celle du phosphure CrP_2 formé à 2 h de broyage elle est égale à 216.54 (J/mol). Cette énergie serait stockée essentiellement sous formes de joints de grains, dislocations, désordre chimique et sert dans le cas des poudres étudiées de force motrice pour la formation de la solution solide et du phosphure CrP_2 par la demixion du CrP et la diffusion du P.

4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution structurale, microstructurale et mécanique des poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) obtenues par broyage mécanique haute énergie. L'affinement *Rietveld* des profils de pics de diffraction révèle la formation de trois phases nanométriques avec différentes structures à savoir : une solution solide de phosphore dans le chrome de structure type *A15*, δ -Cr, par transformation allotropique du α -Cr initial en plus de deux phosphures CrP et CrP_2 .

Ce chapitre englobe l'étude de plusieurs paramètres dont les paramètres de maille, les tailles moyennes des grains, $\langle L \rangle$, les taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, les probabilités de présence d'antiphase, les densités de dislocations, ρ , les probabilités de présence de défauts d'empilement, *SFP*, les propriétés élastiques de chaque phase présente ainsi que les énergies stockée qui nous ont permis de comprendre les réactions à l'état solide dans cet alliage qui passe par une transformation allotropique du chrome suivi de la formation du CrP_2 suite à la demixtion du CrP formé au début du broyage.

Conclusion Générale

Cette étude a été réalisée au *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid-Eltarf*. Il a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des phosphures nanocristallins à base de chrome par voie mécanique. Pour cela, le mélange de poudres $Cr_{60}P_{40}$ (mass.%) a été élaborée par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire type *Retsch PM400*. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée, afin d'étudier la variation des différentes propriétés structurales, microstructurales en fonction du temps de broyage par affinement des spectres de diffraction des rayons X à l'aide du logiciel *MAUD* version 2.26 basé sur la théorie de Rietveld. D'autres logiciels ont été utilisés pour approfondir notre étude telsque : *Origine 8.0* et *Mercury 3.8*.

L'affinement des spectres de *DRX* obtenus a révélé la formation d'une solution solide δ -Cr de structure cubique type *A15* et deux phosphures, CrP et CrP_2 , après 1 et 2 h de broyage respectivement. Les poudres obtenues présentent des tailles de grains comprises entre 43 et 110 nm. L'analyse par diffraction de rayons X montre que le mélange de poudre $Cr_{60}P_{40}$ (mass.%) est donc en moyenne nanométrique suite aux déformations plastiques et aux défauts introduits durant le broyage. Ce dernier favorise la dissolution du phosphore par diffusion dans le réseau cristallin du chrome, α -Cr, type-Cc de départ mis en évidence par la disparition totale de ses pics de diffraction et la formation du δ -Cr.

Les réactions à l'état solide pour la formation des phosphures commencent par la formation du phosphure métastable CrP à bas entalpie suivi de sa démixtion en faveur du CrP_2 à travers la création de différents types de défauts telsque les dislocations et les défauts d'empilement et ainsi l'augmentation de l'énergie stockée. L'évolution du coefficient de *Poisson* en fonction du temps de broyage montre que les phases P et CrP sont à un moment du broyage de type « *auxétiques* ».

Ce travail a été présenté à la *1^{ère} Conférence Internationale sur l'Énergie Durable et les Matériaux Avancés, IC-SEAM'21 Avril 21-22, 2021, Ouargla, Algérie*. L'élaboration du mélange de poudre $Cr_{60}P_{40}$ (mass.%) sous les mêmes conditions techniques à des temps de broyage plus élevés nous permettra d'approfondir notre étude des propriétés structurales, microstructurales et mécaniques du mélange de poudres.

Bibliographie

-A-

- Abdellaoui. M. and E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995) 1087.
- Abraham Michelen. *Environmental, T., & Initiative, N. What is nanoscience ? Nanoscience Initiative.* (2006). **44**.
- Adda Y., Dupuy J. M., Philibert J., Quéré Y., "Eléments de métallurgie physique", "Alliages et défauts", tome 3, CEN, Paris, **1977**, 726, 728, 737.
- Ammouchi N. Thèse de Doctorat Université de 20 Aout **1955**-Skikda-Algérie, **2015**.
- Antonio, D.A. De. **2003**, "Soft magnetic ferritic stainless steels." *Adv. Mater. Process.* **Vol. 161**, 29.
- Anu S Mary Ealia, Saravanakumar M P **2017** *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **263**.
- Asep Bayu Dani Nandiyanto, Rena Zaen, Rosi Oktiani, *Arab. J. Scie. Eng.* **2018**.
- Ayachi Ahmed Abdelhakim, Thèse de doctorat, Université Constantine, Algérie, **2015**.
- Azarian, A. *Revue de Physique Appliquée*, **12** (1977) 1627.
- AZOTI W.L Thèse de Doctorat Université de Lorraine, France (2012).

-B-

- Béland J.P , et Johane Patenaude (2009) (Éds.). *Nanotechnologies : développement, enjeux sociaux et défis éthiques*, Québec : Presses de l'Université Laval, 124.
- Benaben P., Chromage. *Techniques de l'Ingénieur, Traitements des métaux*, , M1 **615**(1997) 611.
- Bonetti .E, Campari .E.G., Pasquini .L., Sampaolesi .E. and Valdre .G., , *Mat. Sci. For.* **269-272** (1998) 1005-1010.
- Boudinar N. Thèse de Doctorat Université Badji Mokhtar Annaba – Algérie, **2011**.
- Boukherroub N. Thèse de Doctorat Université M'hamed Bougara-Boumerdes-Algérie, **2015**.
- Brinis M . Mémoire de Master Université El-Tarf-Algérie, **2019**.
- Brinker. C. J and G. W. Scherrer «Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing» Academic press (1990).
- Brown, T. *The human genome. In Genomes*, 2nd ed.; Wiley: Oxford, UK, **2002**
- Burgio .N., Iassona .A., Magini .M., Martelli .S. and Padella .F., *Nuovo. Cimento*, **13** (1991) 459.

-C-

Castillo, A. M. P. Del. *Nanomaterials and workplace health & safety What are the issues for workers ?* (2013).

Chen Y., Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France (1992).

Choulier , D., Rahouadj ,R., Gaffet .E., *Mécanique de la mécanosynthèse : bilan et perspectives*, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **22** (1997) 351.

Chuto, G., Chaumet-Riffaud, P *Les nanoparticules. Medecine Nucleaire*, **34(6)** (2010) 370.

Corbridge, D. E. C. *Mater. Trans., JIM* **36** (1995) 110.

Courtney .T. H., Maurice .D., *Scripta Mater.* **34** (1996) 5-11.

Crooks R M, Zhao M, Sun L I, Chechik V and Yeung L E E K *Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Applications to Catalysis* **34** (2001) 181.

-D-

Defrance A., *Métallurgie du chrome. Techniques de l'Ingénieur, Matériaux Métalliques*, **2006**, M2 **245-241/215**.

Dieckmann T. and O. Hanf, "On Some Arsenides and Phosphides of Chromium," *Z. Anorg. Chem.*, **86**, (1914) 291.

Du, J., Zhang, F., Wang, Z., Shang, Y., Zhou, L., Fan, Y., Yu, M., Wang, Y. & Kang, D. *J.Mater. Today Com*, (2020) 25.

-E-

Ealias, A. M., Saravanakumar, M. P. *Mat. Scie. and Eng.*, **263** (2017) 3.

Eckert J., Schultz L., and Urban K. *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 41.

Essehli R., El Bali B., Lachkar M., Bolte M.. *Acta Cryst.* **E65** (2009) i3.

-F-

Failer F.E., Biltz W., *Z. Anorg. Ig. Chem.*, **248** (1941) 209.

Fecht. H. J., *Nanostructured Mat.*, **1** (1992) 125.

-G-

Gabe, D.R. *Metal Finishing* New York, **1998**.

Gaffet E., Abdellaoui. M., Malhouroux. N. – Gaffet, *Mat. Trans.*, **36** (1995) 198.

Gaffet E. and Le Caer G., *Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S.Nalwa, **1 (2004)**, 1.

Gaffet E., Bernard F., J. Niepce C., Charlot F., Gras C., Le Caër G., J. Guichard L., Delcroix P., Mocellin A., Tillement O., *J. Mater. Chem.* **9 (1999)** 305.

Gaffet Eric. (2008). NanoMatériaux : Différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés . ADSP : *Actualité et Dossier En Santé Publique*, **64**(May), 18.

Gaffet, E. (2014). *Elaboration des NanoMatériaux*. June, **1**.

Gaffet, E. *Les nanomateriaux Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. May.(2006).

Ganesh K and Archana D **2013** *Review Article on Targeted Polymeric Nanoparticles : An Overview*.

Gherib .M., Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, **2013**.

Ghiath Monnet. Thèse de Doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII, France, **1999**.

Gilman .P.S., Benjamin. J.S.. *A. Rev. Mater. Sci.* **13 (1983)** 279.

Goyal, R. K. (2018). *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology. Nanomaterials and Nanocomposites*, **1**.

Gravereau P. "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1-France, **2012**.

Granger A., "A Contribution to the Study of Metallic Phosphides," *Ann. Chim. Phys.*, **14 (1898)** 5.

Granger A., "On the Phosphides of Chromium and Manganese," *Compt. Rend. (Paris)*, **124 (1897)** 190.

-H-

Hansen, S. F., Larsen, B. H., Olsen, S. I., and Baun, A. (2007). Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology*, 243.

Hocine Mustapha, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara- Boumerdes, Algérie, **2018**. HoonLee Y., Clegg J.K., Lindoy L.F., Max Lu G.Q., ChulPark Y., Yang Kim. *Acta.Cryst.* **E64 (2008)** 67.

Hoguin Sophie dans *Matériaux, Biotech & chimie* (2018).

-I-

Ivanov. E., I. Konstanchuk, Stepanov. A., Boldyrev .V. *J. Less-Com. Met.*, vol **131 (1987)** 25.

-J-

- Jacques Rousseau J., *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, Paris, (2000)*.
- Jeitschko W. , Donohue P. C., *Acta Cryst. B*, , **29 (1973)** 783.
- Jeitschko W. Donohue P.C., *Acta Crystallogk. B*, **28 (1972)** 1893.
- Jeitschko,W.; Donohue P.C., *Acta Cryst.-B* **24 (1968)** 38.
- Jiten Das, Chandra K., Misra P.S. and Sarma B., *J. Magn. Magn. Mat.* **(2008)** 320.
- 906.Johnson W. C., J. Lee K., Shiflet G. J., *Acta. Mater.* **54 (2006)** 5123.

-K-

- Kauffman. L., Nesor. H., *Metall. Trans.* **5 (1974)**, 1623.
- Kirklin, S., Saal, J.E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J.W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C. *Computational Materials I*, 15010 **(2015)**.
- Kimoto, K.; Nishida, I. *Journal of the Physical Society of Japan* 744 – **(1967)** 756 22
- Kittel C « *Introduction A La Physique De L'état Solide* » Ed. Dunod **1972**. Koch C. C., Whittenberger J. D., *Rev. Mech.l Mill. Intermet* **4 (1996)** 339.
- Koch, *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications, 2nded. William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, (2007)*.
- Kolahalam, L. A., Kasi Viswanath, I. V., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y.L. N.. *Proceedings* **(2019)** 2182.

-L-

- Laad M and Jatti V K S *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* **(2016)** 6.
- Lahde, A.; Gudmundsdottir, S.S.; Joutsensaari, J.; Tapper, U.; Ruusunen, J.; Ihalainen, M.; Karhunen, T.; Torvela, T.; Jokiniemi, J.; Jarvinen, K.; et al. *Atmos. Environ.*, **70 (2013)** 18.
- Lardé R.. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, France, **2004**.
- Liu W *Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications* **102 (2006)** 1.
- Louidi S., Bentayeb F.Z., Tebib, W. Sunol J.J., Escoda L., Mercier A.M., *J. All. Compds.* **536S (2012)** S365.
- Lutterotti L., *MAUD CPD Newsletter (IUCr)* **24, 2000**.

-M-

- Mallory G.O. and Hajdu J.B., eds., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*,

American Electroplaters Society, **1990**.

Martinez-Blanco D., Gorria P., J. Blanco A., M. Pérez J., Campo J., *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 1.

Maronneau G., "On the Preparation of Phosphides of Nickel, Cobalt and Chromium," *Compt. Rend. (Paris)* **130** (1900) 656.

Matsui.S. *Proc. IEEE* **85** (1997) 629

Mbarek, W. Ben.. *J. Envi. Chem. Eng.*, **5**(6) (1996), 6107.

Mechay A., Thèse de Doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII, France et L'universite de Sfax, Tunisie, **2014**.

Mercier T. *Matériaux nanostructurés industriels Impact de la maîtrise de la taille sur les propriétés*, , *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologie.*, (2021) 52.

Mio H., Kano J., Saito F. et Kaneko K., Effects of rotational direction and rotation-to-revolutionspeed ratio in planetary ball milling. *Mater. Sci.* **A332** (2002), 75.

Murr, L.E.; Guerrero, P.A. *Atmos. Sci. Lett.*, **7** (2006) 93.

-N-

Nazari A and Riahi S *Composites : The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete Compos. Energy and Buildings Part B* **42** (2011) 570.

Noebe .R.D., Bowman .R.R., Nathal .M.V., *Int. Mat. Rev.*, **38** (4) (1993) 193.

Noel, E. *Revue du Rhumatisme*, **73** (2006). 1166.

Nowotny H. , Henglein E., 'Investigation of the System Cr-P," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **239** (1938) 14.

-P-

Pannetier J., Powder diffraction techniques, *Hercules Vol. I* (1995) 207.

Paul P. et Amiel J., *Chrome - Complexes du chrome - Molybdène - Tungstène - Hétéropolyacides. Paris : Masson ed. Nouveau traité de chimie minérale.* Vol. **14**. **1959**.

Pogorelyi M.I, Gasik, "thermodynamics of the Chromium-Phosphorus System," *Proizvod. Ferrosplavov*, (3) (1976) 31 in Russian Thermo. Experimental.

Pogorelyi, V.K. Tagirov, E.K. Kazenas, V.Ya. Dashevskii, and V.I. Kashin, 'Tlass-Spectrometric Studies of the Chromium-Phosphorus System," *Vosstanov. Protsessy Proizvod. Ferrosplavov* (1977) 54 in Russian Thermo. Experimental

Popa N. C., *J. Appl. Cryst.* **31** (1998) 176.

Predel, B.. *Cr-P (Chromium-Phosphorus). Cr-Cs – Cu-Zr*, (2005)1.

-R-

Ricaud, O. Witschger, *Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*, ED 6050, INRS (2012) 07.

Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.

Rietveld H. M., *Acta Cryst.* **22** (1967) 151.

Ripley R.L., *J. Less-Common Met.*, **4** (1962) 496.

Rzyman .K., Moser. Z., Watson .R.E, Weinert .M., *J. Phase Equilib.*, **19** (1998) 106.

-S-

Saal J., Kirklin S, Meredig B, Thompson A., Doak J., Wolverton C., *unpublished research* (2013).

Scardi P., M. Leoni, *Acta Materialia*, **53** (2005) 5229.

Scherrer P., *J. Advances in Nanoparticles*, **4(2)** (1918) 100.

Schonberg N., "An X-ray Investigation of Transition Metal Phosphides," *Acta Chem. Scand.*, **8(2)** (1954) 226.

Schonberg N., *Acta Chem. Scand.*, **8(2)** (1954) 226.

Selte K., Hjersing H., A. kjekshus, A.F. Andresen, and P. Fischer, *Acta Chem. Scand: A*, **29(7)** (1975) 695.

Selte K., Hjersing H., kekshus A., Andresen A.F., Fischer P., *Acta Chem. Scand: A*, **29(7)** (1975) 695.

Selte K., Kjekshus A., Andresen A.F., *Acta Chem. Scand.*, **26(10)** (1972) 4188.

Sen Gupta S. P. and Chatterjee P. *Powder Diffraction*, Sunil Sachdev and printed bay ravisachdev at Allied publishers LTD, India (2002) 63.

Serna Frédéric ,Jean Lagneau, Jean-Marc Carpentier, *Diffraction des rayons X et Catalyse*, Chimie Nouvelle N° 116 - octobre (2014) 1.

Smallman R. E, Westmacott K.H., *Phil. Mag.* **2** (1957) 669.

Souza, C. A. C., May, J. E., Machado, A. T., Tachard, A. L. R., & Bidoia, E. D. *Surf.Coat. Tech.* **190** (2005) 75.

Sriti F. Z., Thèse de Doctorat, Université de CAEN, France, 2002.

Stibitz, G. R., *Phys. Rev.* **49** (1937) 862.

Suryanarayana .C., *Progr. Mater. Sci.* **46** (2001) 1.

Suryanarayana C., *Marcel Dekker*, USA (2004).

Sutherland, D. (2010). *Chapter 1 – Introduction to Nanoscience and Nanotechnologies* 29.

-T-

Teng W, Jeng S, Kuo C, Lin Y, Liao C and Chin W *Liquid Crystal Displays* **33** (2008)1663.

Testud, F. *Phosphore et composés inorganiques. EMC - Pathologie Professionnelle et de l'Environnement*, **6(3)** (2011)10.

Tharamani, C. N., Shahina Begum, N., & Mayanna, S. M.. *Mat. Chem. Phys.*, **83(2-3)** (2004)278.

Tousignant M. Thèse de Doctorat Université du Québec A Trois-Rivières, Canada, **2014**.

-V-

Vaishnav, D. G. *Chapter - INTRODUCTION TO NANOMATERIALS* (2016). Vaneela, S.. *J. Eng.Tech.* **6** (2017) 105.

Venkatraman M, Neumann J.P.*The Cr-P (Chromium-Phosphorus) System.* **11(5)** (1990) 430.

-W-

Wang H, Wang J, Deng X, Sun H, Shi Z, Gu Z, Liu Y. and Zhao Y. *J Nanosci Nanotechnol.* **4(8)**(2004) 1019.

Watanabe T., Sakurai Y., Hamakaw Y., Masumoto T., Shirae K. , Suzuki K. (ed.): 'Current topics in amorphous materials— physics and technology', **137; 1993**, New York, Elsevier.

Williamson G. K. Smallman R. E., *Phil. Mag.* **1** (1956) 34.

Wood R. A., P. D. Townsend, N. D. Skelland, D. E. Hole, J. Barton, and C. N. Afonso. *J. Appl.Phys.* **74** (1993) 5754.

-Y-

Yu .D. P, Sun .X. S, Lee. C. S, Bello .I, Sun.X. S, Tang Y. H, Zhou G. W, Bai Z. G, Zhang .Z,Feng, S.Q., *Sol. State Com.*, **105** (1998) 403.

Yu, S., Cai, W., Chen, L., Song, L., & Song, Y. J. *Eng. Chem.*, **55** (2021) 533.

Costanzo Salvatore., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2017**.

Webographie

- (1) URL : <http://www.webelements.com/chromium/history.html> Consulté le 11/05/2021 à 17h00.
- (2) URL : <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html> Consulté le 11/05/2021 16h50
- (3) URL : https://materials-springer-com.sndll.arn.dz/isp/phase-diagram/docs/c_0900788 Consulté le 9/05/2021 16h50
- (4) URL : <https://www.youtube.com/watch?v=XLQMghz8wRc> Consulté le 5/5/2021 à 12 h.
- (5) URL : https://www.alibaba.com/product-detail/0-2-200L-Lab-Compact-Planetary_60566982520.html Consulté le 5/5/2021 à 12 h 11.
- (6) URL : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-coefficient-poisson2068/> Consulté le 09/05/2021 à 2 h 30
- (7) URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Module_de_Young Consulté le 27/05/2021 à 18 h 30
- (8) URL : http://lpmei.com/cd_bac_mei/Ressources/4-%20Ressource%20Mecanique%20-%20Fabrication/Metaux%20aciers%20inoxydables.pdf Consulté le 28/05/2021 à 22 h
- (9) URL : <https://metalblog.ctif.com/2020/02/17/les-mecanismes-de-solidification-des-fontes/> Consulté le 28/05/2021 à 22 h 30

Annexe

-Production Scientifique-



1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials
IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA



A New Chromium Phosphide Powder Manufacturing Path

Samira Berrebib¹, Wassila Tebib¹, Marwa Brinis¹, Saida Boukeffa¹, Locif Redouani¹

¹Laboratory of physico-chemistry of materials (LPCM), Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Eltarf University, P.B. 73, Eltarf 36000, Algeria.
corresponding-author:berrebib.samira@gmail.com

Abstract. Cr-P alloy was obtained by mechanical milling under specific conditions. The *XRD* was used also to study their phase formation path and planar defects using the *Rietveld* method [1-2]. Depending on the variation of milling time, the first solid-state reaction was an allotropic chromium transformation. In addition, it was also found that two phases with different structures were created into this alloy: starting from bcc P and Cr, with Im-3m space group, to forming an orthorhombic phosphide type CrP then a monoclinic CrP₂ one after 1 and 2 h, respectively. The highest proportions were obtained for the CrP phase's after 1 h of milling which reaches 68 %. The microstructural study reveals the formation of nanoscale grains for all the phases. The Cr-P alloy exhibits good mechanical and structural properties. Therefore, the formed phosphides records the highest density of dislocations and the lowest stacking fault probability after 2 h of milling. This study suggests a new way to produce Cr-P phosphides alloys with excellent properties.

Keywords: Cr-P, Ball Milling, XRD, Rietveld,

References

1. Lutterotti L. MAUD CSD Newsletter (IUCR) 24 (2000).
2. Rietveld H. M, Appl J. Cryst. 2 65 (1969).



PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH

UNIVERSITY OF KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTY OF MATHEMATICS AND MATTER SCIENCES



N° : 685/2021

1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials
IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA (Virtual conference)

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

The organizing committee of the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials
IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA, certifies that:

Samira Berrebib

presented a Poster communication entitled:

A New Chromium Phosphide Powder Manufacturing Path

Co-author (s): Wassila Tebib, Marwa Brinis, Saïda Boukeffa and Locif Redouani



Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration puis à la caractérisation des poudres nanocristallines $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) obtenues par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire type Retsch PM400 à différents temps de broyage. La caractérisation des poudres broyées a été effectuée par diffraction de rayons X dans un diffractomètre type Brucker D8. L'objectif est de comprendre l'influence du mode d'élaboration sur les propriétés structurales, microstructurales et mécaniques du produit. Les premières réactions à l'état solide étaient une transformation allotropique du α -Cr type Cc pur à la solution solide δ -Cr type A15 en plus de la formation de deux phosphures : orthorhombique CrP et monoclinique CrP_2 après 1 et 2 h de broyage, respectivement. L'étude microstructurale révèle la formation de grains nanométriques pour toutes les phases. L'alliage $Cr_{60}P_{40}$ (mass. %) obtenu présente de bonnes propriétés mécaniques et structurelles.

Mots clés : Cr-P ; Broyage mécanique haute énergie ; DRX ; Rietveld ; MAUD.

Abstract

This work is devoted to the development and then to the characterization of $Cr_{60}P_{40}$ (wt.%) nanocrystalline powders obtained by high-energy mechanical milling in a planetary mill type Retsch PM400 at different milling times. The characterization of the milled powders was carried out by X-ray diffraction in a Brucker D8 diffractometer type. The aim is to understand the influence of the elaboration method on the structural, microstructural and mechanical properties of the product. The first solid state reactions were an allotropic transformation of pur α -Cr Bcc to δ -Cr solid solution A15 type in addition to the formation of two phosphides : orthorhombic CrP and monoclinic CrP_2 after 1 and 2 h of milling, respectively. The microstructural study reveals the formation of nanometric grains for all phases. The obtained $Cr_{60}P_{40}$ (wt.%) alloy has good mechanical and structural properties.

Keywords : Cr-P; High energy ball milling; XRD; Rietveld ; MAUD.

ملخص

تم تخصيص هذا العمل لتطوير ثم توصيف مساحيق $Cr_{60}P_{40}$ (wt.%) النانوية البلورية التي تم الحصول عليها عن طريق الطحن الميكانيكي عالي الطاقة في مطحنة كوكبية من نوع Retsch PM400 في أوقات طحن مختلفة. تم إجراء توصيف المساحيق بواسطة حيود الأشعة السينية في مقياس حيود Brucker D8. الهدف هو فهم تأثير طريقة الصنع على الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة والميكانيكية للمنتج. كانت أولى تفاعلات الحالة الصلبة عبارة عن تحويل متآصل لـ α -Cr -Cc إلى δ -Cr -A15 بالإضافة إلى تكوين فوسفيدين CrP و CrP_2 بعد 1 و 2 ساعة من الطحن ، على التوالي. تكشف الدراسة المجهرية عن تكوين حبيبات نانومترية لجميع الأطوار. سبيكة $Cr_{60}P_{40}$ (wt.%) لها خصائص ميكانيكية وتركيبية جيدة.

الكلمات المفتاحية: Cr-P ؛ طحن ميكانيكي عالي الطاقة ؛ حيود الأشعة السينية ؛ ريتفيلد ، MAUD.