

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, caractérisation structurale des nanomatériaux FeNi
obtenu par broyage mécanique à haute énergie*

Présenté par :

GHERIBLI Kais

Dirigé par :

Dr. ARROUCI Soumia

Jury de soutenance :

Dr. GUENFOUD Fatma	Président	MCB	Université - El Tarf
Dr. ARROUCI Soumia	Rapporteur	MCB	Université -El Tarf
Dr. ZERNIZ Nawal	co-Rapporteur	MCB	Université -El Tarf
Dr. BOUTARFA Hayette	Examineur	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à mes chers parents, mon père GHERIBLI Nacer et ma chère mère NADJOUAA Rabia pour leur soutien, patience, encouragement et de l'aide continue pendant mes années d'études.

Ce travail est également dédié pour tous mes oncles et toute la famille.

Mes dédicaces vont tendrement à mes chers amis, spécialement Hatem et à tous mes collègues dans University et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.



GHERIBLI Kais

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu, le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la patience, la volonté et la force nécessaire, pour affronter toutes les difficultés et les obstacles qui se sont hissés au travers de nos chemins, durant toutes nos années d'études.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous mes enseignants du département de Physique, notamment à mon promoteur Dr. ARROUCI Soumia d'avoir proposé le sujet sur lequel nous avons travaillé, et qui a assuré la direction et l'encadrement du travail présenté dans ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à Dr. ZERNIZ Nawal, enseignante à l'Université de El-Tarf, qui a accepté de co-encadré ce travail ; Par ses compétences scientifiques, ses précieux conseils, il a contribué à la réussite de ce projet.

Je tiens à remercier également Dr. GUENFOUD Fatma de l'Université Chadli Bendjedid El- Tarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'adresse aussi mes remerciements à Dr. BOUTARFA Hayette de l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous terminons par remercier tous nos amis et collègues qui nous ont soutenu durant l'élaboration de notre travail, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin au long de la réalisation de ce travail.

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	extrait du dossier les nanomatériaux de l'INRS	08
Figure I.2	Structure des nanomatériaux	10
Figure I.3	Évolution du rapport surface/volume (en bleu) et de la fraction datâmes	10
Figure I.4	Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométrique	12
Figure I.5	Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage [15]. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.	15
Figure I.6	schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collage	16
Figure I.7	Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractant (déterminée par DRX), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX à l'ambiante	17
Figure I.8	différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage	20
Figure I.9	Diagramme de phase binaire des alliages Ni –Fe	21
Figure I.10	Paramètres de maille des alliages Ni-Fe dans la région α (cubique centrée) et γ (cubiue face centrée)	22
Figure I.11	Variation du moment magnétique (μ_B) par atome Pour l'alliage Fe-Ni (●) bcc et (○) fcc	42
Figure III.1	Evolution de la morphologie des particules de poudre des mélanges Fe ₅₀ Ni ₅₀ , Fe ₆₀ Ni ₄₀ et Fe ₇₀ Ni ₃₀ Pendant 6h de broyage.	43
Figure III.2	Diffractogrammes des différents mélanges FeNi broyés pendant 6 heures, (A) : Fe ₅₀ Ni ₅₀ , (B) : Fe ₆₀ Ni ₄₀ et (C) : Fe ₇₀ Ni ₃₀ .	43
Figure III.3	présente le résultat d'analyse par diffraction de rayon X réalisée sur l'échantillon des produits obtenus par broyage du mélange de poudre Ni ₅₀ Fe ₅₀ .	43
Figure III.4	Diffractogramme de mélange Fe ₅₀ Ni ₅₀ broyés pendant 6 heures	44
Figure III.5	Diffractogramme de mélange Fe ₆₀ Ni ₄₀ broyés pendant 6 heures.	45
Figure III.6	Diffractogramme de mélange Fe ₇₀ Ni ₃₀ broyés pendant 6 heures.	45
Figure III.7	Evolution du paramètre cristallin, a, de la phase alfa-Fe en fonction du % en fer.	47
Figure III.8	Evolution des paramètres cristallin, a et c, de la phase FeNi en fonction du % en fer.	48
Figure III.9	Evolution du paramètre cristallin, a, de la phase Fe _{0.7} Ni _{0.3} en fonction du % en fer.	49
Figure III.10	Evolution de la taille moyenne des cristallites, D, et du taux de microdéformations, τ , de la phase alfa-Fe en fonction du % en fer après 6h de broyage.	50

LISTE DES FIGURES

Figure III.11	Evolution de la taille moyenne des cristallites, D , et du taux de microdéformations, τ , de la phase FeNi en fonction du % en fer après 6h de broyage.	50
Figure III.12	Evolution de la taille moyenne des cristallites, D , et du taux de microdéformations, τ , de la phase Fe _{0.7} Ni _{0.3} en fonction du % en fer après 6h de broyage.	51

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (I.1)	Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule	
Tableau (I.2)	Domaine d'application des nanomatériaux	
Tableau (I.3)	Propriétés physiques du fer du nickel	
Tableau (II.2)	Caractéristiques des poudres de départ	
Tableau (III.1)	Les facteurs de qualité, GoF, de l'affinement Rietveld du diffractogramme de RX, des alliages Fe _{1-x} Ni _x avec (x= 30, 40, 50%)	
Tableau (III.2)	Pourcentages volumiques des mélanges Fe ₅₀ Ni ₅₀ , Fe ₆₀ Ni ₄₀ et Fe ₇₀ Ni ₃₀ élaboré par broyage pendant 6 h	

LISTE DES SYMBOLES

Sommaire

I.1. Généralités sur les nanomatériaux	8
I.1.1. Introduction.....	8
I.1.2. Nano-objets	9
I.1.3. Les matériaux nanostructures.....	9
I.1.4. Structure des nanomatériaux.....	10
I.1.4. Propriétés des nanomatériaux	10
I.1.5. Classification des nanomatériaux.....	12
I.1.6. Nanomatériaux magnétique	13
I.1.7. Domaine d'application des nanomatériaux	14
I.2. Broyage à haute énergie (Mécanosynthèse).....	15
I.2.1. Définition	15
I.2.2. Principe.....	15
I.2.3. Mécanismes de formation	17
I.2.4. Paramètres du broyage	18
I.2.5. Les différents types de broyeurs	19
I.3. Le système fer Nickel.....	20
I.3.1. Alliages binaires Fe-Ni	20
I.3.2. Propriétés magnétiques des alliages FeNi	22
I.3.3. Classification des alliages binaires Ni – Fe.....	23
I.4. conclusion.....	24
Références bibliographiques.....	25
Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation des alliages	30
II.1. L'élaboration	30
II.1.1. Le dosage.....	30
II.1.2. Broyage mécanique à haut énergie.....	31
II.2. Techniques de caractérisation	33
II.2.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	33
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	33
References.....	40
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanopoudres	42
III.1. Morphologie des particules de poudre	42
III.2. Etude par diffraction de rayons X.....	44

III.2.1 Affinement des diffractogrammes	44
III.2.2. Pourcentages volumiques des phases.....	47
III.2.3. Analyse structurale.....	48
III.2.4. Analyse microstructurale	50
III. Conclusion	52
Reference	53
Conclusion générale	55

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, le "nano" est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Des chercheurs prévoient que c'est au cours des 10 prochaines années que les nanomatériaux vont connaître le plus fort développement.

Les nanomatériaux sont des matériaux mono ou polyphasés à grains nanométriques (allant jusqu'à 100 nm). Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques modifiées par rapport aux matériaux polycristallins obtenus par les méthodes conventionnelles, ces matériaux présentent un intérêt certain pour l'industrie et trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aérospatial, la production d'énergie...

Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique,...

Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré. On peut distinguer nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice,

Les propriétés spécifiques des matériaux nanostructurés sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques, tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des matériaux nanostructurés, conséquences de leur très faible taille: la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume.

L'élaboration de poudres nanostructurées et/ou de poudres dont la taille des particules est nanométrique (poudres ultrafines) repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées: chimie sol-gel, évaporation-condensation, jets atomiques, dépôt de plasma, processus de conventions, broyage haute énergie (Mécanosynthèse,...

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par voie mécanique (la mécanosynthèse), et la caractérisation par diverses techniques des poudres nanométriques des alliages à base de fer de formule générale $Fe_{100-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$) à très forte vocation industrielle.

Introduction générale

Les alliages Fe-Ni sont connus depuis longtemps, ils ont été intensivement étudiés et ils sont utilisés dans beaucoup d'applications. L'utilisation de ces alliages, notamment en microélectronique, est motivée par leurs propriétés physiques (dilatation contrôlée) et magnétique (forte perméabilité magnétique, magnétorésistance) mais également par leur bonne tenue à la corrosion aqueuse au-delà d'une teneur en nickel de l'ordre de 30-40at.% Ni.

La technique d'élaboration (la mécanosynthèse) a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique, même entre éléments non miscibles normalement. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à industrialiser par la métallurgie des poudres.

L'objectif de ce travail était de comprendre l'influence du mode d'élaboration, composition chimique et la concentration sur les propriétés structurales, microstructurales.

Les caractérisations morphologique, microstructurale et structurale des poudres nanostructurées ont été faites par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X, en utilisant programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld pour affinement des profils de pics de diffraction. Les résultats obtenus ont permis de suivre les poudres à l'échelle de la particule et à l'échelle atomique, à travers l'évolution, en fonction du % en fer, des paramètres structuraux (paramètres cristallins), microstructuraux (taille des cristallites, taux des microdéformations).

Ce mémoire se compose de trois chapitres. Le première chapitre, est une présentation générale des nanomatériaux, énonçant leurs propriétés structurales, leurs classifications et une description des différents processus de fabrication notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie) et aussi une revue sur les différentes généralités sur la technique de mécanosynthèse. En fin, nous exposons les propriétés physiques et chimiques du fer et du nickel, ainsi que les propriétés structurales de l'alliage binaire (Fe-Ni) obtenu classiquement par broyage haute-énergie. Le second chapitre, nous exposons les conditions d'élaboration des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation des poudres broyées avec un rappel sur l'analyse Rietveld et le programme Maud. Dans le troisième chapitre, les résultats de l'affinement des spectres de diffraction X et morphologie des poudres par microscopie électronique à balayage. Et enfin, une conclusion générale, résume l'ensemble des résultats obtenus et termine cette mémoire.



Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Lors de la dernière décennie, les nanomatériaux qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, connaissent un grand intérêt scientifique et technologique compte tenu de leurs propriétés physiques particulière ; qui diffèrent de celles des même matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique [1].

Ce chapitre théorique a pour but une brève description, sur les matériaux nanostructurés. Puis, nous nous sommes intéressés à la méthode d'élaboration par broyage mécanique haut énergie (mécanosynthèse). Ensuite nous nous présentons succinctement l'état des connaissances sur fer, nickel et leurs alliages.

I.1. Généralités sur les nanomatériaux

I.1.1. Introduction

Nous avons retenu la définition suivante : « Les nanomatériaux : ce sont des matériaux composés de nano-objet et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques ».

Plus généralement, les nanotechnologies nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication nécessite des outils et techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire.

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. La figure I.1 ci-dessous permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

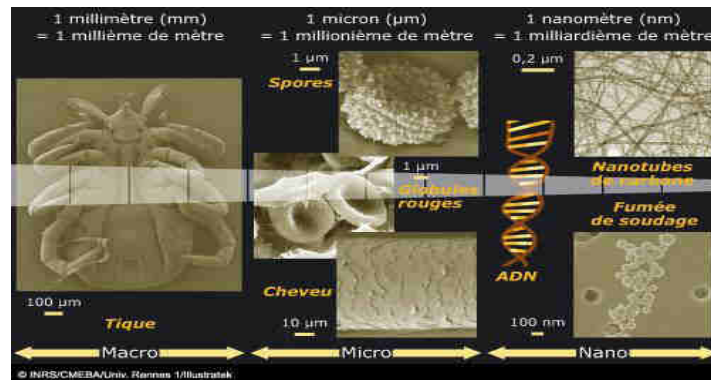


Figure I.1 : extrait du dossier les nanomatériaux de l'INRS.

I.1.2. Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. Nous adopterons ici l'acception large, à cause des nanotubes de carbone qui, bien qu'ayant un diamètre de quelque nanomètres, peuvent désormais atteindre une longueur de l'ordre du centimètre.

I.1.3. Les matériaux nanostructures

En général, les matériaux nanostructures sont définis comme des matériaux constitués de poly cristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites inférieure à 100 nm ou même dans une seule dimension [2, 3]. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [4]. La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés) [5, 6].

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grains plus grands, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces [2]. Leurs applications sont

Chapitre I : Synthèse bibliographique

extrêmement diverses : ils serviront, par exemple, à créer des filtres anti-pollution plus sélectifs, des composants électroniques plus fiables, des plastiques plus résistants.

I.1.4. Structure des nanomatériaux

La figure I.2 représente les atomes des grains et les points blancs, les atomes des zones inter granulaires (zone de transition entre deux grains adjacents) et les cœurs de grain.

Les atomes inter granulaires sont de deux types : les atomes situés entre deux grains (cette zone est appelée joint de grains) et les atomes situés entre au moins trois grains (cette zone est appelée joint multiples).

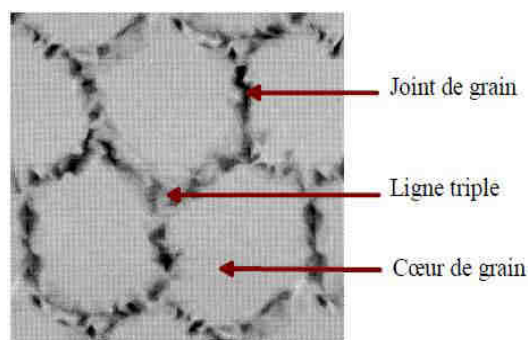


Figure I.2 : Structure des nanomatériaux.

I.1.4. Propriétés des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Lorsqu'une particule est une taille macroscopique, ses propriétés physiques et chimiques découlent du matériau qui la constitue : on appelle cela l'effet de volume. Mais lorsqu'elle atteint une taille nanométrique le rapport surface sur volume augmente (figure I.3), les effets de surface ne sont donc plus négligeables vis-à-vis de ceux de volume. De plus l'augmentation importante de la proportion d'atomes en surface provoque une augmentation de l'activité surfacique. Ainsi la participation élevée de la surface aux propriétés, combinée à l'augmentation de l'activité surfacique confère de nouvelles propriétés aux nanoparticules.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

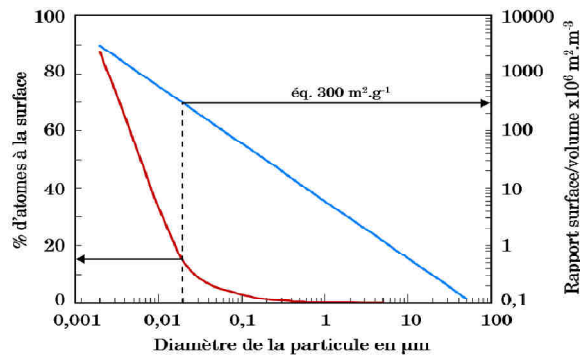








Figure I.3: Évolution du rapport surface/volume (en bleu) et de la fraction d'atomes Présents à la surface de la particule (en rouge) en fonction du diamètre de la particule [7].

D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [8].

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Les particules de taille nanométrique n'ont donc pas les mêmes propriétés que leurs homologues de taille plus importante. Donc les matériaux nanostructures en volume possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, etc.), d'où leur intérêt technologique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Il faut aussi prendre en compte la tendance à l'agglomération et à la formation d'agrégats des nanoparticules, lesquels peuvent prendre différentes formes et atteindre une taille micrométrique. Une telle agglomération peut modifier de façon importante les propriétés des nanoparticules.

Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. Une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super paramagnétique peut ainsi être observée.

I.1.5. Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.4) faite dans les références suivantes [9 - 10]:

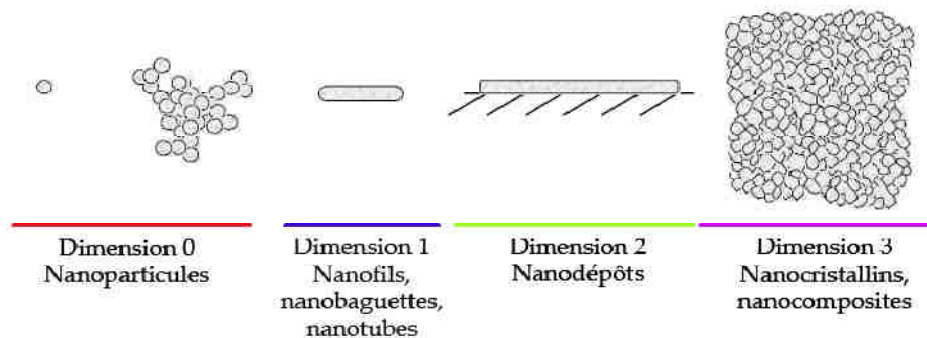


Figure I.4: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométrique

- a) **Matériaux de dimension 0** : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,
- b) **Matériaux de dimension 1**: matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

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

d) **Matériaux de dimension 3 :** matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques.

I.1.6. Nanomatériaux magnétique

Les nanomatériaux magnétique sont des matériaux constitués de cristallites magnétiques (ferromagnétique, ferrimagnétiques ou antiferromagnétique) qui peuvent être monophasés ou polyphasés, avec une dimension des cristallites de quelques nanomètres (Tjiong et al, 2004 ;suryanarayana, 1995). Les nanoparticules magnétiques ont généré un intérêt remarquable au cours de ces dernières années en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un défi scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (aimant Permanent, enregistrement magnétique,.....).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.7. Domaine d'application des nanomatériaux

Tableau I.2 : Domaine d'application des nanomatériaux

Nanomatériaux	Domaines d'application
Nanocéramique	Matériaux composites structuraux- composants anti – UV- polissage mécano chimique des substrats (wafers) dans les applications pesphotocatalytiques microélectronique -
Nanométalliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse – couches conductrices des écrans ; les capteurs ou encore les matériaux énergétiques
Nanoporeux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse – domaine bio – médical pour des <i>applications</i> de type vectorisation ou encore implants
Nanotubes	Nano composite conducteurs électriques – Matériaux structuraux – les nanotubes mono feuilletés pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans
Nanomatériaux massifs	Revêtements durs – composants structuraux pour l'industrie aéronautique l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion
Dendrimères	Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide) – Domaine cosmétique.
Quantum Dots	Application optoélectroniques (écrans) – cellules photovoltaïques- Encres et peintures pour application de type marquage anti –

Chapitre I : Synthèse bibliographique

	contrefaçon
--	-------------

I.2. Broyage à haute énergie (Mécanosynthèse)

I.2.1. Définition

Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique.

Ce processus a été décrit comme étant une succession de phénomène de fracture et de ressoudage répétitifs responsables du produit final qui se présente sous forme de poudres constituées de particules micrométriques à grains nanométriques. L'effet de la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et la proportion importante de défauts induits au sein des poudres broyées confèrent à ces dernières des propriétés physico-chimiques originales [11,12].

I.2.2. Principe

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement la technique de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules [13-14] est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules (figure I.5). Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elle, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en

Chapitre I : Synthèse bibliographique

carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.

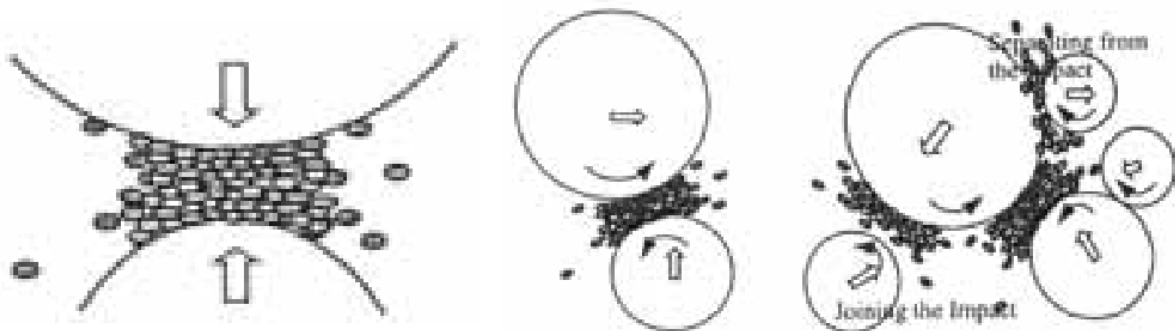


Figure I. 5: Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage [15]. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure I.6).

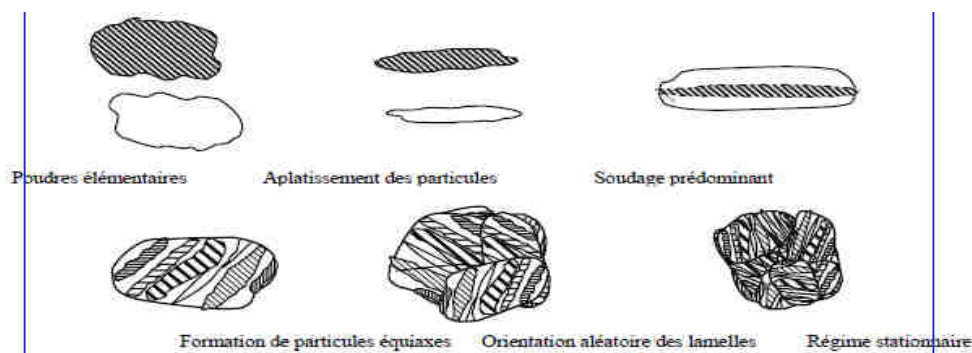


Figure I.6 : schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collage [16]

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des joints, et donc des sous-grains [17, 18]. On parle alors de polygonalisation des grains.

Comme le montre la figure I. 7, la taille des cristallites diminue au cours du temps de broyage. Or, la contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire [19] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + k/d^{1/2} \quad (\text{loi de Hall-Patch})$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

où σ_0 et k sont des constantes dépendant du matériau, et d la taille des cristallites. Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ_p augmente au fur et à mesure de la diminution de d . Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des cristallites atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm (figure 1. 7). Cette valeur limite dépend de la nature du matériau broyé [20] ; en particulier, pour un métal pur, 'elle est une fonction monotone de la température de fusion [21]. Au cours du broyage, quand la taille limite de cristallites est atteinte, de nouvelles interfaces (joints) ne peuvent plus se former. Pour les temps plus longs, le broyage entraîne alors une désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres par flux diffusif d'atomes le long des interfaces cristallines

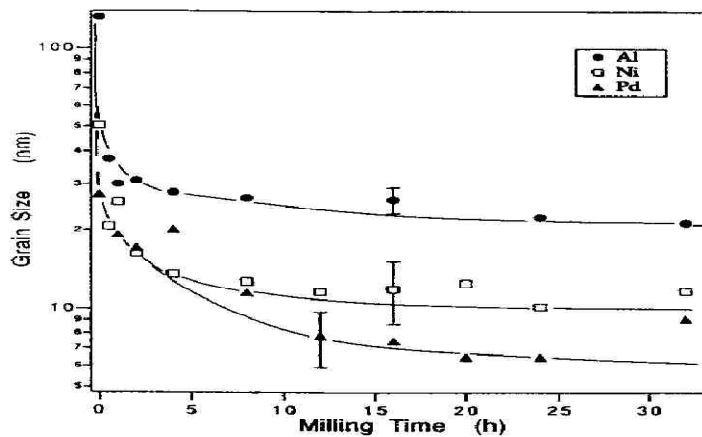


Figure I. 7 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractant (déterminée par DRX), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX à l'ambiante [21].

I.2.3. Mécanismes de formation

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

I.2.3.1. Stade primaire

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.2.3.2. Stade intermédiaire

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

1.2.3.3. Stade final

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

1.2.3.4. Stade complet

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

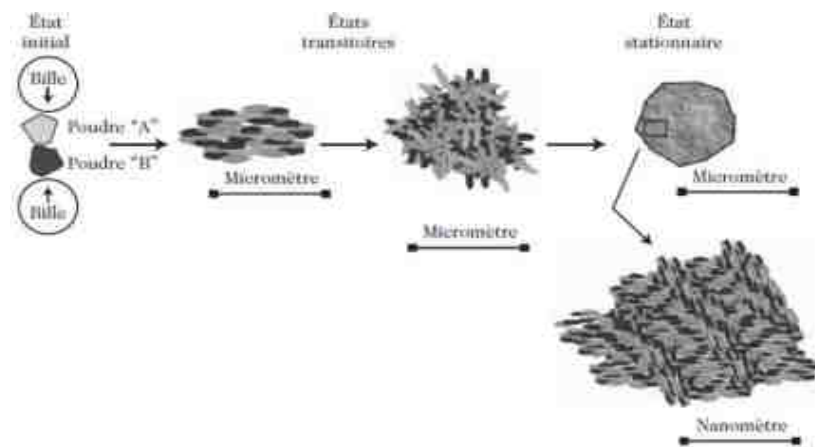


Figure I.8 : différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage

[22]

I.2.4. Paramètres du broyage

Le broyage mécanique haut énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du

Chapitre I : Synthèse bibliographique

produit final. Parmi ces paramètres: le type de broyeur, le rapport masse billes/masse poudre, l'atmosphère, le degré de remplissage, le temps de broyage, etc.

- **L'énergie du broyeur** : qui dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie n'est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.

- **Le rapport masse billes/masse poudre** : influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [Suryanarayana 2001, 2004]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps qui entraîne une augmentation de la température locale, est grande et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide.

- **Le degré de remplissage de la jarre (billes + poudre)** : un facteur important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Le taux optimal de remplissage est de 50 – 60% environ du volume de la jarre.

- **L'atmosphère de broyage** : qui peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures.

- **Temps de broyage** : est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.

- **Broyage continu ou séquentiel** : le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

- **La 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 grains mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [Suryanarayana 2001, 2004].

- **La contamination** : c'est le grand défi du broyage mécanique parce qu'elle est toujours présente. Elle provient essentiellement des outils de broyage et de l'atmosphère.

1.2.5. Les différents types de broyeurs

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme

Chapitre I : Synthèse bibliographique

de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur le jarre/bille :

- attriteur ;
- broyeur planétaire ;
- broyeur vibreur ;
- autres types.

I.3. Le système fer Nickel

I.3.1. Alliages binaires Fe-Ni

Le fer et le nickel sont deux éléments chimiques situés très proche l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev, cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Quelques propriétés physiques du nickel et du fer sont présentées dans le tableau I.1 [23]

Tableau II.3 : Propriétés physiques du fer du nickel [23]

Propriétés	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique (z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1.27	1.24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20 °C (10 ⁻⁶ /°C)	12	13
Résistivité à 20°C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	7.8
Etat magnétique	Ferromagnétique	ferromagnétique
Température de curie (°C)	770	350

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Moment magnétique (μ_B)/atome	2.274	0.6
-------------------------------------	-------	-----

Le diagramme de phase des alliages Ni-Fe, montré dans la (figure I.9), est très simple. Il présente deux régions avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (le Ni_3Fe) à température ambiante.

Pour les alliages avec une teneur en nickel au-dessous de 27% massique, la structure est cubique face centrée (figure I.9) [24].

L'apparition de la structure ordonnée à longue portée $L1_2$ (structure de type Cu_3Au) pour la composition Ni_3Fe au-dessous de 500 ± 5 °C est d'une grande importance pour les propriétés magnétiques des alliages Ni-Fe. Pour obtenir la mise en ordre et l'apparition de la structure, des traitements thermiques longs et des refroidissements très lents sont nécessaires, ce qui correspond à une cinétique très lente [25]. En dessus de la température de mise en ordre, les alliages dans le voisinage de Ni_3Fe montrent un ordre à courte portée, avec une cinétique très rapide. Des études sur les propriétés des alliages Ni-Fe dans le voisinage de la température de mise en ordre et dans la région ordonnée se trouvent dans la référence [26,27]. Des études sur l'influence de la mise en ordre par des impuretés ont aussi été menées [28]. Les interactions dans le domaine d'ordre ont été simulées par une méthode de Monte-Carlo [29].

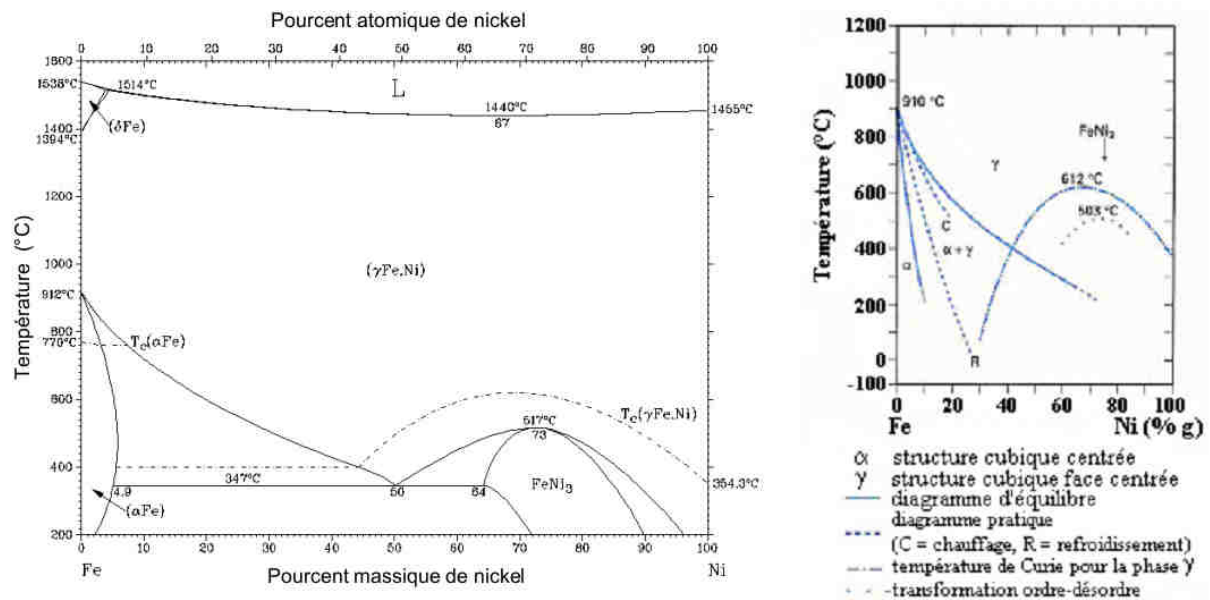


Figure I.9 : Diagramme de phase binaire des alliages Ni –Fe [23,30].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les alliages avec des compositions entre 30 et 100% de nickel présentent un ordre magnétique (ils sont ferromagnétiques). Les traitements thermiques applicables aux alliages Ni-Fe ont été classés en trois catégories [25] :

1. Chauffage en vaisseau, refroidissement dans le four : Chauffage à 900- 950°C, palier pour environ une heure et refroidissement à 100 °C/heure.
2. Traitement double : Chauffage à 900-950°C et refroidissement à 100 °C/heure, un nouveau chauffage à 600 °C suivis d'un refroidissement à la température ambiante sous air sur un morceau de cuivre. Ce procédé est appelé « traitement permalloy ».
3. Pause : Chauffage à 900-950 °C et maintenu de l'échantillon durant plusieurs heures à 450 °C.

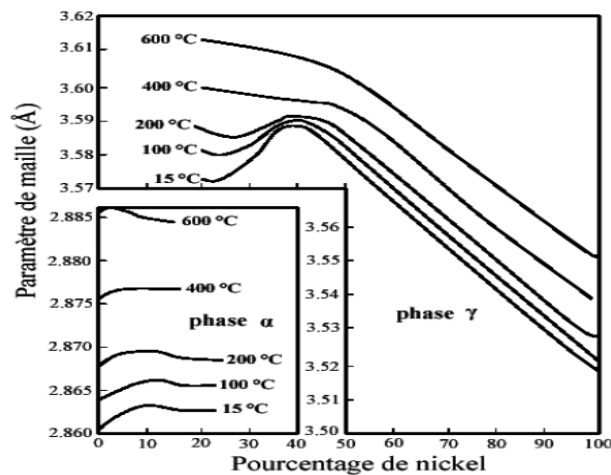


Figure I.10 : Paramètres de maille des alliages Ni-Fe dans la région α (cubique centrée) et γ (cubique face centrée) [25].

Le paramètre de maille des alliages Ni-Fe présente un maximum pour les compositions proches de 40 % nickel dans la région γ . Ces évolutions sont montrées dans la figure I.10 le composé intermétallique Ni_3Fe a un paramètre de maille égale à 0.3545 nm pour la composition stoechiométrique.

I.3.2. Propriétés magnétiques des alliages FeNi

Les alliages Fe-Ni sont des matériaux ferromagnétiques doux pour lesquels les propriétés magnétiques et structurales sont fortement corrélées.

La figure I.11 montre, dans l'intervalle de 50 à 100% at.Ni, que la valeur de μ varie presque linéairement avec la composition de Ni qui signifie que μ_{Fe} et μ_{Ni} ne dépendent pas

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Des alliages avec perméabilité très élevée, généralement en forme de rubans très minces ($d \sim 0.1$ mm), souvent vendus sous forme de circuits recuits ;
- Des alliages avec des cycles de hystérésis spéciaux, utilisés dans l'électronique de puissance et dans les dispositifs de sécurité électrique ;
- Des alliages avec une perméabilité élevée pour des techniques cryogéniques.

Une autre modalité de classer les alliages Ni-Fe tient compte des propriétés spécifiques associées aux propriétés magnétiques [37,38], à savoir :

- Des alliages ayant des caractéristiques magnétiques contrôlées ;
- La dimension des grains des alliages Ni-Fe peut être adaptée aux utilisations à partir de l'état écroui pour passer jusqu'à des états recuits favorables aux opérations d'emboutissage ;
- Plaques avec contraintes réduites ;
- Des alliages avec un comportement chimique adapté (en ajoutant des éléments en faible quantité).

Parmi les applications des alliages binaires Ni-Fe, on peut rappeler [37,38] :

- Couvertures verre – métal ;
- Ecrans pour les canons d'électrons dans les téléviseurs couleur ;
- Canons d'électrons pour les rayons cathodiques ;
- Transformateurs spéciaux pour électronique ;
- Dispositifs pour pompage électromagnétique ;
- Circuits intégrés ;
- Boucliers magnétiques ;
- Vases pour gaz naturel liquide (principalement l'invar).

I.4. conclusion

L'analyse bibliographique développée dans ce chapitre a permis de montrer que la production de nanostructure est un enjeu actuel dans de nombreuses applications industrielles. Ceci est dû partiellement à l'amplification de certaines propriétés par la présence d'un grand nombre d'atomes dans l'interface [39]. Il existe de nombreuses techniques de préparation des matériaux nanocristallins, qui par leur nature, peuvent conduire à des matériaux ayant de petites dimensions.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le broyage mécanique fait partie de l'approche dite « Top-down ». L'intérêt de cette technique réside dans sa simplicité et son faible coût. Cependant, d'un point de vue physique, le broyage mécanique est un procédé très compliqué à cause des différents paramètres, liés au processus même, qui peuvent influencer le produit final.

Les alliages Ni-Fe massifs sont connus depuis plus d'un siècle. Dans les dernières années, l'élaboration des matériaux avec une très petite taille de grains, dans le domaine du nanomètre, a connu un très grand développement. L'intérêt pour ces matériaux est lié aux propriétés spéciales que ces matériaux ont dans ce domaine de dimension. Une façon de produire ces alliages dans l'état nanocristallin est le broyage mécanique. Par la technique de broyage mécanique, les alliages Ni-Fe ont été produits dans tout le domaine de composition. La grande majorité des études parlent des alliages obtenus par broyage sec, sauf dans la référence où le broyage humide est utilisé [40].

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

Références bibliographiques

- [1] H.J. Fecht, Nanophase materials, Synthesis- Properties- Applications, ed G.C. Hadjipanayis and R.W Siegel, Kluwer Academic Publishers, Netherland, (1994), 145.
- [2] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay, G. F. Zhou and H. Bakker, Nanostructured Materials, 2,515 (1993).
- [3] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45, 1-88(2004)
- [4] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16, 161-221 (1996)
- [5] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci. Vol. 33, 223-315 (1989)
- [6] E. Gaffet, G. Le Caër: Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers (2003)
- [7] O. Witschger et J. F. Fabries, 199 :ND2227, (2005a).
- [8] G. Schmidt, In: K.J. Klabunde (Ed.), Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley and Sons, New York, pp. 23– 24 (2001).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [9] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40, 41-64 (1995)
- [10] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16, 161-221 (1996)
- [11] J.S. Benjamin, Metall. Trans, 1- 2943(1970). [39] J. Barabadilio, J. Key Engineering Materials, 77-78- 187(1993).
- [12] P. Costa, Nanomatériaux. Structure et élaboration. [M 4 026]. Dans Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques (2001)
- [13] A.A. Date, V.B. Patravale, Current strategies for engineering drug nanoparticles. Current Opinion in Colloid & Interface Science 9, 222-235 (2004)
- [14] D.L. Zhang, Processing of advanced material using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science 49, 537-560 (2004)
- [15] W. Luther, (éditeur). Industrial application of nanomaterials - chances and risks. Technological analysis. Futures Technologies, 54 (2004)
- [16] H.J. Fecht, "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition", Nanostruct. Mat. 1, 125-130 (1992)
- [17] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, "High spatial resolution peels characterization FeAl nanograins prepared by mechanical alloying", Acta Mater. 47 (7), 2303-2311 (1999)
- [18] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L. Guichard, P. Delcroix, A Mocellin and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", J. Mater. Chem. 9, 305-314 (1999).
- [19] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, "*Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu*", J. Appl. Phys. 65 (1), 305-310 (1989).
- [20] E. Bonetti, E.G. Campari, L. Pasquini, E. Sampaolesi and G. Valdre, "Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment", Mat. Sci. For. 269-272, 1005-1010 (1998)
- [21] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, "Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", J. Mater. Res. 7 (7), 1751-1761 (1992)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [22] E. Gaffet, G. Le Caër: Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers (2003)
- [23] A hundred years after the discovery of invar... the iron- nickel alloys, Edited by G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, Intercept Limited Andover, UK, 1996
- [24] D. Satula, K. Szymanski, L. Dobrynski, K. Recko, J. Waliszewski, Mossbauer study of the $Fe_{1-x}Ni_x$ Invar alloys by monochromatic circularly polarized source, Nuklonika 48 (2003) S71.S74
- [25] M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951
- [26] Y. Calvayrac, M. Fayard, Comportement des alliages nickel-fer de compositions proches de 75-25 au voisinage de la temperature de transformation ordre-désordre, Mat, Res, Bull. 7 (1972) 89-902
- [27] C. F. Varotto, A.E. Vidoz, Ordering and recovery processes in the Ni/Fe system near Ni_3Fe , J. Mater. Sci. 6 (1971) 294-304
- [28] Z. A. Matysina, A. O. Mekhrabov, Z. M. Babaev, S. Yu. Zaginaichenko, Impurities in Ni_3Fe magnetic alloys, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 419-423
- [29] F. Livet, Linearized inverse Monte Carlo method applied to Ni_3Fe , Acta Metall. 35 (1987) 2915-2919
- [30] ASM diagrams
- [31] J. W. Cable, E. O. Wollan, "Magnetic-moment distribution in NiFe and AuFe alloys", Phys. Rev. B 7, 2005 (1973)
- [32] G. G. E. Low, M. F. Collins, "Magnetic moment distribution in dilute Nickel alloys", J. Apply. Phys. 34, 1195 (1963)
- [33] R. A. Reck, "Local magnetic moment and g' in Fe-Ni alloys", Phys. Rev. B 9, 2381 (1974)
- [34] J. Crangle, G. C. Hallam, "The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic iron+nickel alloys", Proc. Phys. Soc. Lond. A272, 119 (1963)
- [35] A. P. Miodownik, "Physics and application of Invar alloys" (ed. H. Sato et al.), Honda Memorial Series on Material Science (Tokyo: Maruzen Company, Ltd), No. 3, chapt. 12, p. 288, (1978)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

[36] E. I. Kondorsky, V. L. Sedov, "Antiferromagnetism of Iron in face-centered crystalline lattice and the causes of anomalies in Invar physical properties", J. Apply. Phys. 31, 331S (1960)

[37] A hundred years after the discovery of invar... the iron- nickel alloys, Edited by G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, Intercept Limited Andover, UK, 1996

[38] G. Couderchon, J.F. Tiers, Some aspects of magnetic properties of Ni-Fe and co- Fe alloys, J. Magn. Matter. 26 (1982) 196-214

[39] C. Suryanarayana, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.

[40] Y. -j Zang, K. -y. He, L. -z. Cheng, C. -s. Liu, Phase constitution of ball-milling Fe-Ni powders with alcohol, J. Northeastern University, 24 (2003) 795-797

*Chapitre II : Elaboration et
techniques de caractérisation des
alliages*

Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation des alliages

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

II.1.L'élaboration

Dans ce travail, nous proposons de rappeler les conditions d'obtention des échantillons nanocristallins de formule générale $Fe_{1-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$) qui seront étudiés dans la suite de ce mémoire.

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

II.1.1. Le dosage

L'élaboration des alliages en poudre de composition nominale $Fe_{70}Ni_{30}$, $Fe_{60}Ni_{40}$ et $Fe_{50}Ni_{50}$ (% atomique) a été pesée par une balance électronique (type : **OHAUS** modèle Analytical Plus de haute Précision (10^{-4} g)), à partir de poudres élémentaires de nickel et fer. Tous les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux (Ridel-deHaen et sigma-Aldrich). Le tableau **III.1** résume les données des fournisseurs concernant ces poudres commerciales utilisées.

Tableau II.1 : Caractéristiques des poudres de départ

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

II.1.2. Broyage mécanique à haut énergie

Cette étape consiste à la réaction en phase solide est la technique généralement et largement utilisée pour élaborer des échantillons nanocristallins de formule générale $Fe_{100-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$).

Le broyeur utilisé dans cette étude pour l'élaboration de nos échantillons est un broyeur planétaire (la figure), à haute densité énergétique.

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

Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation des alliages

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

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

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

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

Les conditions de broyage utilisées sont les suivantes : 2g de mélange de poudre de fer et de nickel (Les composés $Fe_{60}Ni_{40}$, $Fe_{50}Ni_{50}$, et $Fe_{40}Ni_{60}$ sont issus des broyages respectivement de 1 g de Fer, 1 g de Nickel, et de 1.2 g de Fer, 0.8 g de Nickel, et de 1.4 g de Fer, 0.6g de Nickel), six billes de diamètre de 12 mm (soit un rapport masse des billes/ masse des poudres de 36), 6 heures de broyage à 350 tr/minutes. Cette vitesse de rotation a été choisie pour favoriser le mode « choc directe ». Les vitesses de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglés en utilisant un tachymètre ultrasonore.

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

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

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

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

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

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

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

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminée par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés

seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg :

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

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

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

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE avec une géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) et un incrément angulaire de 0.016° (en 2θ). Le rayonnement utilisé est celui du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0.154056$ nm.

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

II.2.2.1. Méthode de Rietveld

II.2.2.1.1. Introduction

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction. Développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les

variables utilisées dans l'algorithme de Rietveld sont les caractéristiques instrumentales, les paramètres microstructuraux (taille des cristallites, microdéformations) et structuraux (paramètres cristallins, positions des atomes, paramètres d'agitation thermique) de l'échantillon étudié [1].

II.2.2.1.2. Profils des raies de diffraction

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

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

II.2.2.1.3. Contribution Instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :

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

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

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

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

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

La fonction gaussienne est définie par :

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

La fonction lorentzienne est définie par :

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

La fonction de Voigt normalisée est :

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

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

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

III.2.2.1.4. Analyse microstructurale

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

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

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

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

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

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

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

La largeur intégrale β est alors définie par :

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

Le paramètre de mélange $\eta = \frac{\Gamma}{\beta}$, qui définit la forme du pic entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), peut varier avec l'angle de diffraction 2θ . Les composantes

gaussienne et lorentzienne peuvent être directement reliées aux paramètres microstructuraux de l'échantillon. La taille des cristallites D et le taux de microdéformations τ sont donnés par :

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

et

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

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

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

II.2.2.1.5. Méthodes d'ajustement de profils

II.2.2.1.5.1. Affinement de structure par ajustement de profil total

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

T : facteur d'absorption ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

N : nombre d'observations indépendantes.

P : nombre de paramètres ajustés.

C : nombre de contraintes entre ces paramètres.

M : fonction à minimiser.

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

II.2.2.1.5.2. Enregistrement et affinement des diffractogrammes de rayonsX

Les diagrammes de rayons X ont été analysés à l'aide du programme Maud (Materials analysis Using Diffraction) [3], basé sur la méthode de Rietveld [2], qui permet une caractérisation moyenne du matériau. Tous les paramètres sont affinés en adoptant la méthode des séries de Fourier traitant simultanément l'analyse structurale et microstructurale. De plus, le programme *Maud* prend en considération l'anisotropie de forme des particules de poudres. Dans les analyses effectuées, nous avons suivi en particulier la position des pics et leur largeur à mi hauteur. Utilisant ces deux paramètres, nous avons pu caractériser le degré de formation l'alliage pendant le processus de broyage et estimer la taille des cristallites.

References

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

*Chapitre III : Synthèse et
caractérisation des nanopoudres*

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanopoudres

Les résultats expérimentaux obtenus lors du broyage mécanique haute énergie des mélanges de poudre $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ et $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ sont présentés dans ce chapitre. Les changements morphologiques des particules de poudres broyées pendant 6h, en fonction de la composition chimique, ont été suivis par microscopie électronique à balayage (MEB). L'évolution structurale et microstructurale des poudres broyées a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX) en utilisant le programme *Maud* basé sur la méthode de Rietveld, pour l'analyse approfondie des profils de pics de diffraction.

III.1. Morphologie des particules de poudre

Le broyage mécanique consiste à agiter un mélange de poudres pures ou prés-alliées placé dans une jarre avec plusieurs billes. L'élaboration d'un composé à partir des éléments par broyage mécanique est basé sur les processus de soudage et de fracture répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudres entre elles et entre les billes et la paroi de la jarre [1-2]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres où sur lesquelles des grains peuvent être attachés [3]. Quand le produit final est obtenu avec les processus de soudage et de fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules.

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la morphologie des particules de poudres, lors du broyage mécanique haute énergie, à travers l'évolution progressive de la taille et la forme des particules de poudres broyées. Les changements morphologiques sont liés à la compétition entre les phénomènes de fracture, agglomération, soudage et ressoudage.

La figure III.1 montre l'évolution morphologique des particules de poudres des mélanges $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ et $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ avec la progression du processus de broyage.

Le mélange $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, les amas qui se forment ne sont pas encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes vers les autres (figure III.1). Les particules de poudre sont aplaties sous l'effet des forces de compression et des déformations plastiques induites suite aux collisions billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre. Le grossissement des particules de poudre observé à partir des 6 heures de broyage indique que le phénomène de soudage à froid est dominant.

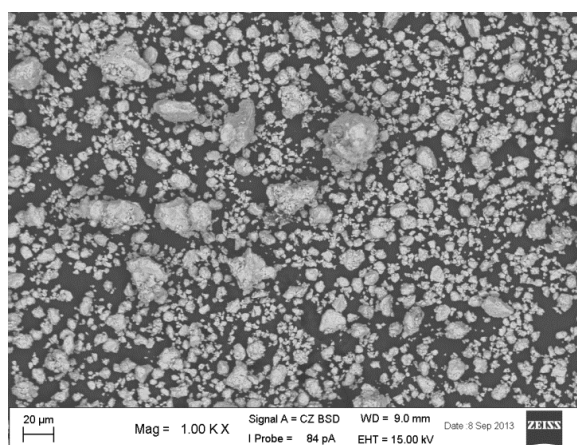
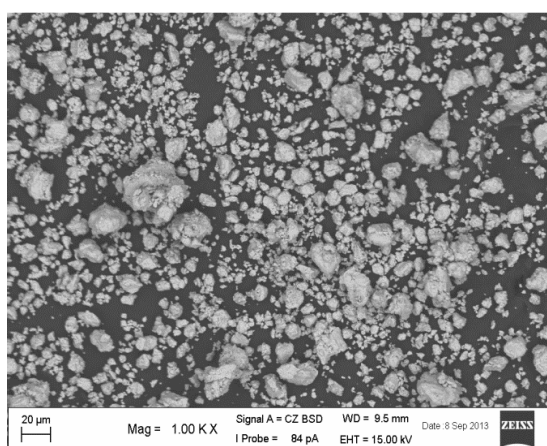
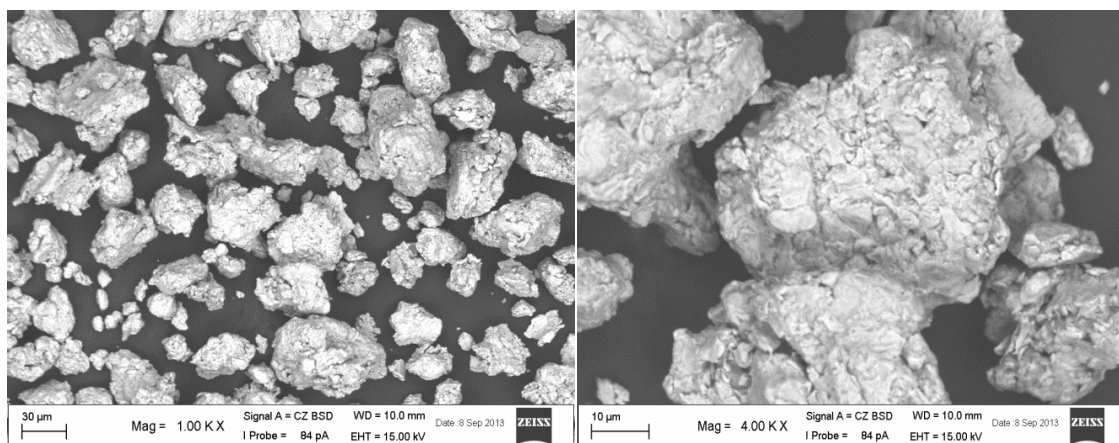


Figure III.1 : Evolution de la morphologie des particules de poudre des mélanges $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ Pendant 6h de broyage.

Pour les micrographies des particules de poudre des échantillons $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ et $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$, un affinement de la taille des particules et une distribution plus ou moins homogène sont

observé. Cette dernière est due à l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage et la formation d'un mélange de FeNi. L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée aussi par la référence [4].

III.2. Etude par diffraction de rayons X

La figure III.2 présente l'évolution de la formation du composé des analyses par diffraction des rayons X, enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 0 - 100^\circ$ (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), réalisées sur les produits de formule générale $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ avec ($x = 30, 40, 50\%$) pendant 6h de broyage. Dans ce mode, il est possible de vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics pendant le procédé mécanosynthèse. Les pics des diffractions (figure III.2 (B) et (C) des précurseurs ont complètement disparus (la disparition des pics de nickel et fer) indiquant une réaction complète pour tous les cas.

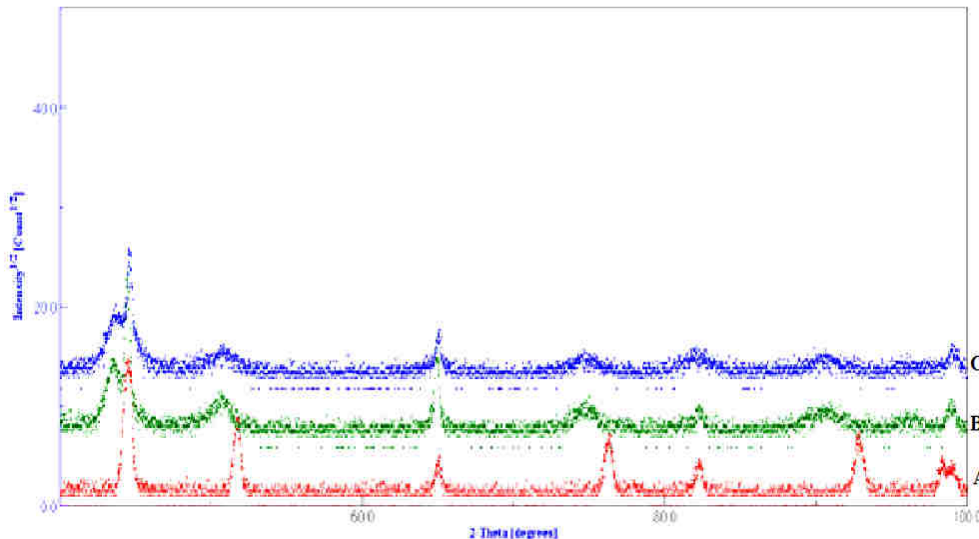


Figure III.2: Diffractogrammes des différents mélanges FeNi broyés pendant 6 heures, (A) : $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, (B) : $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et (C) : $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$.

Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles. Le déplacement vers les petits angles est dû à la formation des nouvelles phases et, également, à l'introduction des contraintes du premier ordre.

III.2.1 Affinement des diffractogrammes

Cependant, les paramètres structuraux et microstructuraux ont été affinés à partir des données des rayons X utilisant, le programme Maud [5], un procédé qui est basé sur la méthode de Rietveld combiné avec l'analyse de Fourier. Cette méthode a été déjà citée dans le chapitre II et consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique

du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental.

Nous observons, que la qualité de l'affinement est vérifiée par la valeur du paramètre "GoF" qui doit être la plus proche possible de l'unité ou bien le facteur de profil pondéré (Rwp) est inférieur à 8%. Le tableau III.1 montre la présence des facteurs de qualité, GoF, de l'affinement Rietveld du diffractogramme de RX [6,7].

$$\text{GoF} = (\text{R}_w / \text{R}_{\text{exp}})^{1/2}$$

Tableau III.1 : Les facteurs de qualité, GoF, de l'affinement Rietveld du diffractogramme de RX, des alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$).

	$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$	$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$	$\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$
R_w	39,4852	41,4595	42.6313
R_{exp}	38,8460	34,1794	38.8525
GoF	1,00	1,10	1,04

La figure III.3 : présente le résultat d'analyse par diffraction de rayon X réalisée sur l'échantillon des produits obtenus par broyage du mélange de poudre $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$.

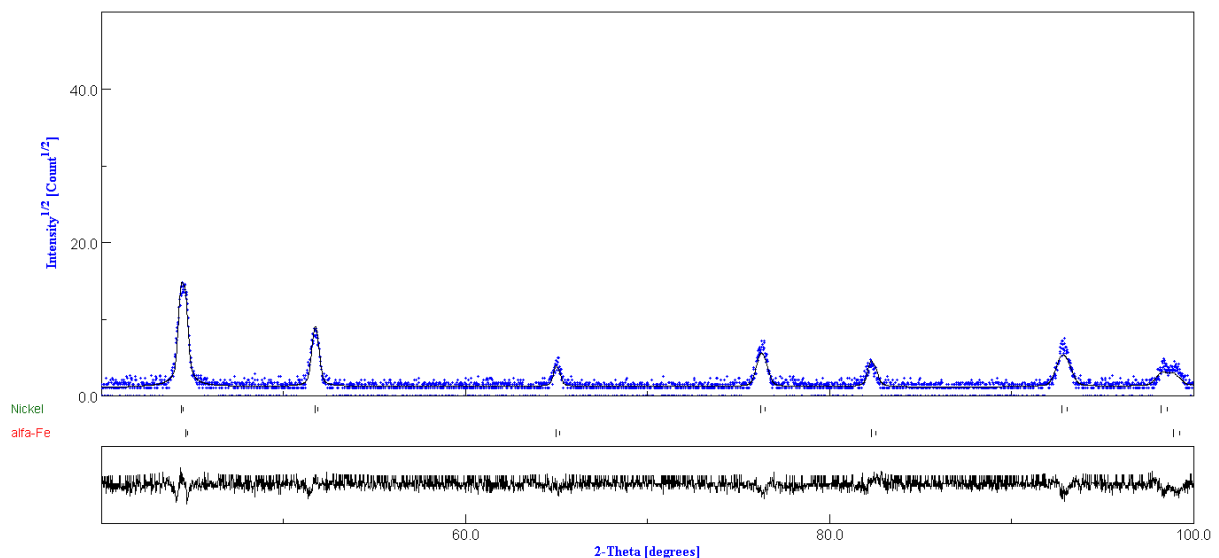


Figure III.4 : Diffractogramme de mélange $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ broyés pendant 6 heures.

Le meilleur ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme montre la présence de tous les pics de fer et de nickel existents toujours avec la diminution de la taille

de leurs cristallites et de l'augmentation du taux des microdéformations et de structure cubique centré et cubique à face centrée avec un paramètre de maille égal à $(0.2866 \pm 0,2030.10^{-4})$ nm et $(0.3528 \pm 0,2145.10^{-4})$ nm, respectivement. Évidemment, cela signifie qu'il n'y a pas réaction entre les poudres élémentaires de nickel et de fer.

L'affinement, des diagrammes de diffraction des mélanges $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ après 6 h de broyage sont représentés dans les figures III. 4-III.5. On observe la présence des phases $\alpha\text{-Fe}$, FeNi et $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$.

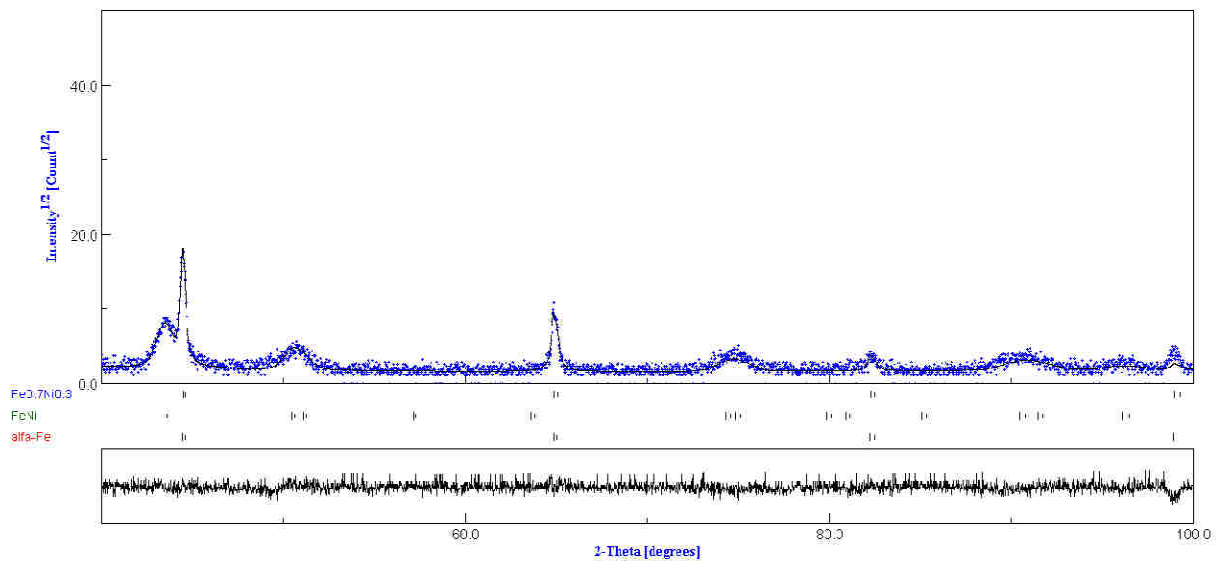


Figure III.5 : Diffractogramme de mélange $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ broyés pendant 6 heures.

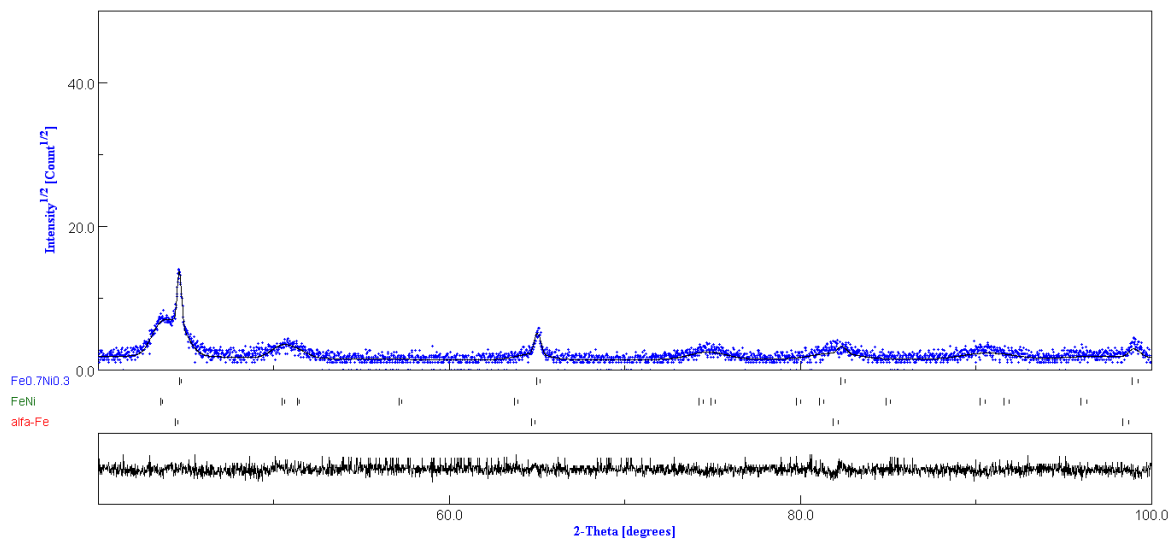


Figure III.6 : Diffractogramme de mélange $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ broyés pendant 6 heures.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Baldokhin et al. [8] et Tcherdyntsev et al. [9], ont observé la présence d'une seule phase α -FeNi pour la poudre nanostructurée de Fe-20 wt. % Ni. Aucun changement n'a été observé lors d'un recuit de cet alliage à 623 K. Par contre, le recuit du même alliage à 923 K conduit à la formation de deux phases (cc + cfc). Après quelques années Hamzaoui et al. [10] avec une identique structure mais à des conditions de broyage différentes (vitesse de rotation du plateau, vitesse de rotation des jarres et le temps de broyage) ont observé la formation de la solution solide CC (Fe, Ni). Néanmoins la formation de la phase nanocristallisée γ -FeNi de $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ en fonction du temps de broyage, a été observé par Shiyne et al. [11] après 60 h de broyage. Par contre Abdu et al. [12] ont constaté pour le système $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 21, 24$ et 27 at %) l'existence de deux phases α -FeNi et γ -FeNi dans un broyeur vibratoire de type 8000 D, avec un rapport massique bille/poudre de 9/1, durant 5h de broyage. Après un traitement thermique de recuit à 650°C pendant une demi-heure, les mêmes auteurs, ont constaté la formation d'une unique phase γ -FeNi.

D'autre part, dans les travaux de Lima et al [13] sur les nanoparticules du système $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0.1 < x < 0.65$) élaborées par réduction chimique, ont observé la présence d'une seule phase désordonnée γ -FeNi (taenite). La formation de la solution solide cfc-(FeNi) de la structure $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ au cours de la mécanosynthèse, a été confirmée par Guittoum et al. [14] après 24 h de broyage dans un broyeur planétaire type Retch PM 400.

III.2.2. Pourcentages volumiques des phases

L'évolution des différents pourcentages volumiques du système $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ élaboré par broyage (tableau III.2) confirme la diminution de l'intensité des pics de diffraction du fer de structure cc. L'augmentation de la proportion volumique de la phase FeNi est due à la dissolution du fer dans la matrice de nickel.

La dissolution progressive du fer dans le nickel et par conséquent la formation de la solution solide FeNi est confirmée par l'augmentation importante du pourcentage volumique de la phase FeNi dans les mélanges $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$. Le mélange total du fer et du nickel est obtenu au-delà de 60% de fer.

Tableau III.2 : Pourcentages volumiques des mélanges Fe₅₀Ni₅₀, Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀ élaboré par broyage pendant 6 h

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

III.2.3. Analyse structurale

III.2.3.1. paramètre cristallin, a, de la phase alfa-Fe

La figure III.6 montre l'évolution du paramètre de maille de la phase α -Fe, en fonction du % en fer du système Fe_{100-x}Ni_x. Il augmente rapidement durant les 6 heures de broyage et atteint une valeur de l'ordre de 0,2888 nm.

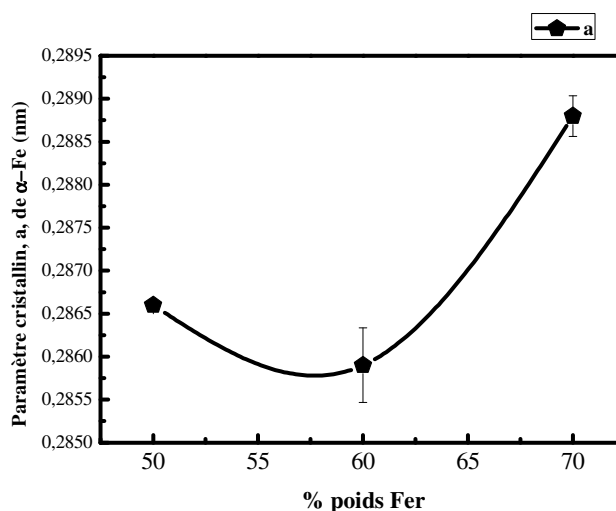


Figure III.7 : Evolution du paramètre cristallin, a, de la phase alfa-Fe en fonction du % en fer.

Cette augmentation est probablement liée à la diffusion du nickel dans le fer et aussi à la distorsion du réseau cristallin de Fe sous l'effet des déformations plastiques importantes induites par le broyage mécanique à haute énergie.

III.2.3.2. Paramètre cristallin FeNi

L'évolution des paramètres cristallins, a et c, de la phase FeNi en fonction du % en fer (figure III.7) montre une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c après 6 heures de broyage, ou les paramètres de maille atteignent des valeurs de l'ordre de 0,2560 nm et 0,3565 nm, respectivement.

Ce constat a été révélé dans beaucoup de travaux sur les alliages FeNi obtenus par broyage à haute énergie. L'augmentation est observée pour des alliages avec une faible teneur en nickel (10-20 % Ni) [15] ainsi que pour des teneurs plus riches en nickel (50 % Ni) [16].

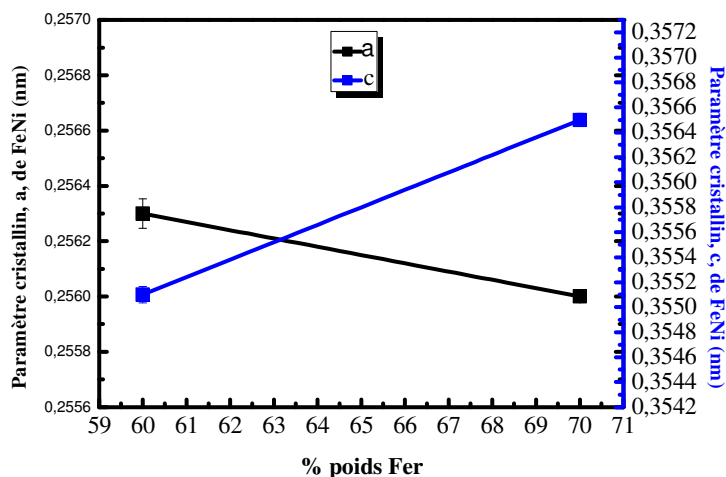


Figure III.8 : Evolution des paramètres cristallin, a et c, de la phase FeNi en fonction du % en fer.

III.2.3.3. Paramètre cristallin Fe_{0.7}Ni_{0.3}

Par ailleurs, nous distinguons une grande similitude en ce qui concerne l'évolution du paramètre de maille de la phase Fe_{0.7}Ni_{0.3}, en fonction du % en fer, du système Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₆₀Ni₄₀ obtenu par broyage présentée dans la figure III.8. Elle montre une augmentation rapide après 6 h de broyage, ou le paramètre de maille atteint une valeur de l'ordre de 0,2876 nm, Cette valeur est supérieure à celle du fer pur.

En effet, dans le mélange Fe-65 % Ni broyé après 200 h dans un broyeur horizontal à basse énergie et avec une vitesse de rotation de 90 tr/min, Pękala et al [17] ont obtenus une

solution solide $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ dont le paramètre de maille est égal à 0.35998 nm et pour la structure $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ (taenite), au bout de 400 h de broyage, un paramètre de maille de l'ordre de 0.35913 nm. Shiyue et al. [11], ont prouvé que le paramètre de maille du système $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ subit aussi une légère augmentation allant de 0.35563 à 0.35665 nm après 30 et 120 h de broyage, respectivement.

Pour les systèmes $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$, qui ont subi un traitement thermique (recuit à 650 °C) pendant 0.5 h Abdu et al. [12], ont trouvé que le paramètre de maille en fonction de la teneur en nickel vaut 0.35771, 0.35797 et 0.35822 nm pour $x = 21, 24$ et 27 at %, respectivement.

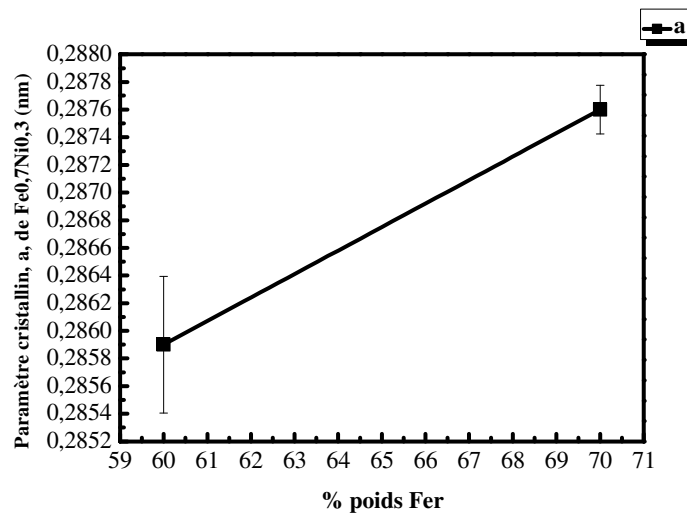


Figure III.9 : Evolution du paramètre cristallin, a, de la phase Fe_{0.7}Ni_{0.3} en fonction du % en fer.

III.2.4. Analyse microstructurale

III.2.4.1. La phase alfa-Fe

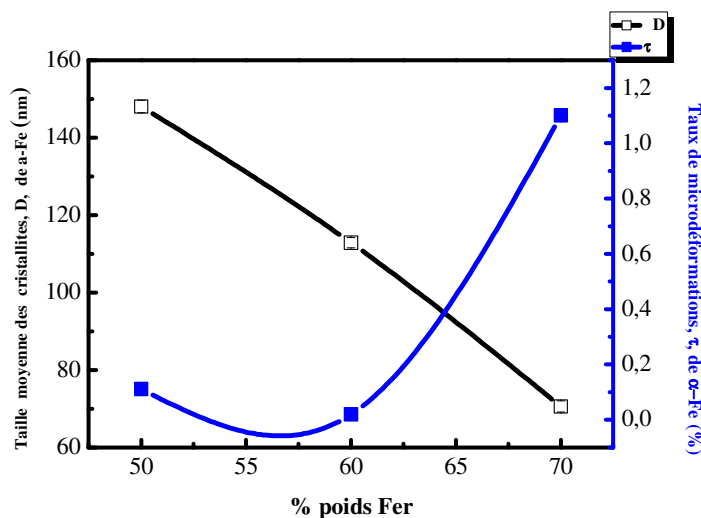


Figure III.10 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, D , et du taux de microdéformations, τ , de la phase alfa-Fe en fonction du % en fer après 6h de broyage.

Les paramètres microstructuraux moyens, D et τ , déterminés par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X sont montrés, en fonction du % en fer après 6h de broyage, sur la figure III.9. L'affinement de la taille des cristallites est accompagné d'une augmentation du taux de microdéformations des particules de poudre qui découlent de la distribution des contraintes internes. Ces dernières sont dues aux déformations causées par les variations de compositions, les défauts d'empilement et d'autres formes de désordre atomique. Les taux de microdéformations sont de l'ordre de 01,10 % de mélange $Fe_{70}Ni_{30}$.

III.2.4.2. La phase FeNi

La figure III.10 présente l'évolution de la taille des cristallites, et le taux de microdéformations, en fonction du % en fer après 6h de broyage. La taille moyenne des cristallites augment rapidement, elle passe de 43,9775 à 134,7696 nm. Sachant que, lors d'un broyage mécanique, la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique en fonction des propriétés physiques du matériau. Simultanément, le taux de microdéformations diminue pendant le broyage.

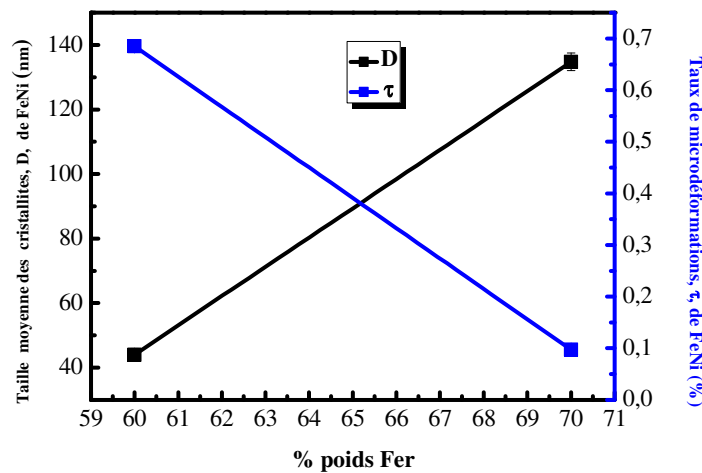


Figure III.11 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, D , et du taux de microdéformations, τ , de la phase FeNi en fonction du % en fer après 6h de broyage.

III.2.4.3. La phase $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$

L'évolution de la taille des cristallites de la phase $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$, en fonction du % en fer après 6h de broyage, est montrée sur la figure III.11. Il est observé une augmentation rapide. La différence entre les tailles des cristallites peut être due à la compétition entre les

phénomènes de soudage et de fracture et pourcentage de fer qui gouvernent le produit final et résulte en une distribution de la taille des cristallites. Cette compétition crée des microdéformations dont le taux moyen, donné par τ , atteint une valeur de l'ordre de 0,1483 % du mélange $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$.

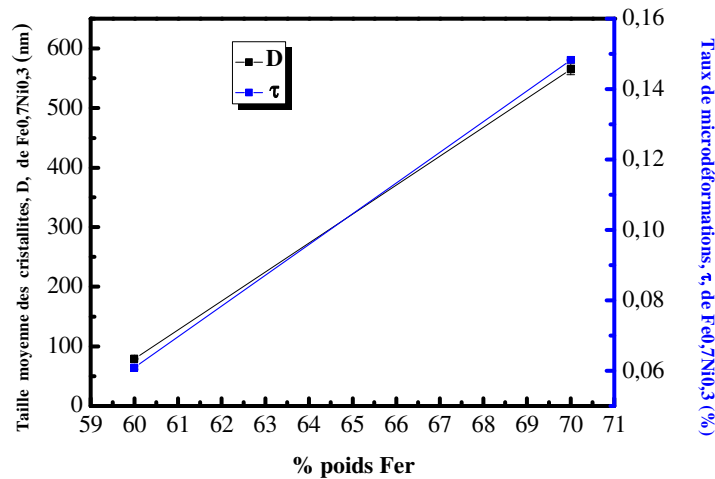


Figure III.12 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, D, et du taux de microdéformations, τ , de la phase $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ en fonction du % en fer après 6h de broyage.

III. Conclusion

Le mécanisme de formation des alliages binaire $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ ont été étudié par broyage mécanique à haute énergie à partir des poudres élémentaires de fer et nickel, en fonction du % en fer après 6h de broyage. L'affinement des diffractogrammes de rayons X par la méthode Rietveld ainsi que l'utilisation de la microscopie électronique à balayage, nous ont apportés d'importantes informations sur les mécanismes de formation des alliages binaire Fe-Ni depuis le début du mélange à l'échelle atomique des deux poudres élémentaire jusqu'à la formation deux phases FeNi et $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$.

Selon la caractérisation structurale, microstructural et métallographique, il a été estimé une diminution de la taille des grains du mélange $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ de la phase FeNi de l'ordre de $(43,9775 \pm 1,9879)$ nm et une croissance de la contrainte au niveau interne des constituants élémentaires avec l'augmentation du taux de microdéformations de même condition de l'ordre de $(0,6849 \pm 7,9129 \cdot 10^{-4})$ %.

Reference

- [1] C.C Koch, J.D Whittenberger, 1996 Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 339-355.
- [2] Gaffet E, G. Le Caër, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39.
- [3] Watanabe R, Hashimoto H, Lee G G, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 36, No. 2 102-109, 1995.
- [4] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, , *J. All. Comp.* 352, 34-40 (2003)
- [5] L. Lutterotti. *MAUD CSD Newsletter (IUCR)* 24 (2000).
- [6] R.A. Young, D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430.
- [7] L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 459.
- [8] Yu.V. Baldokhin, G.A. Kochetov, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, *Izvestiya RAN, Seriya Fizicheskaya*, 63, in press (1999).
- [9] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin. E.V. Shelekov, Yu.V. Baldokhin, *Nanostruct. Mater.* 12; 139 (1999).
- [10] R .Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, *Jour. All. Comp.* 417, 38 (2006).
- [11] X. Shi-yue, H. Zheng-ming, W. Zhong-cheng, ZHANG Zheng-ming, Z. Jian-hua, Z. Min-jian., *Journal of Shanghai University (English Edition)*, Vol. 5, No.2, pp 147-150 (2001).
- [12] Y. A. Abdu, T. Ericsson, H. Annessten, *Jour. Magn. Mater.* 208, 403 (2004).
- [13] E. Lima. Jr, Drago. V, Bolson. R, Fichtner. P. F. P, *Solid. State. Commun.* 125, 270 (2003).
- [14] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N.Souami, S. Boutafaia, D. Lacour, *Jour. Magn. Mater.* (2008)
- [15] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, A. Tamilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov,

Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures, *Physica B* 299, 236-241 (2001)

[16] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀, *Catalys. Today* 113, 235-239 (2006)

[17] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, and J.K. Zurawicz, *Nanostruct Mater*, Vol. 11, No. 6, pp. 789–796, (1999).

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanocristallins métalliques à base de fer obtenus par voie mécanique qui est la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie.

Dans ce travail, nous avons décidé d'appliquer la procédure de broyage mécanique haute énergie à des échantillons nanocristallins de formule générale $Fe_{100-x}Ni_x$ avec ($x= 30, 40, 50\%$), afin de pouvoir synthétiser des poudres pouvant être par la suite compactée dans le cadre d'applications technologiques. Par conséquent, nous nous sommes intéressés de suivre l'évolution morphologique, des paramètres structuraux, microstructuraux et les divers états solides des poudres nanostructurées au cours de broyage.

Pour la caractérisation les alliages Fe-Ni, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales: diffraction de rayons X, en utilisant le programme MAUD, basé sur la méthode de Rietveld, pour l'analyse approfondie des profils de pics de diffraction, microscopie électronique à balayage.

L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'influence de la composition chimique sur la forme et la distribution de la taille des particules formées au cours du broyage. Les particules de poudres des mélanges $Fe_{60}Ni_{40}$ et $Fe_{70}Ni_{30}$ sont plus ou moins homogènes à cause de l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage.

L'analyse par diffraction de rayons X montre que le broyage mécanique à haute énergie du mélange $Fe_{50}Ni_{50}$, les poudres élémentaires pures de Nickel et de fer, par conséquent qu'il n'y a pas eu de réaction entre elles. En revanche, une diminution de la taille des cristallites de Ni et de Fe de l'ordre de $(183,3372 \pm 0,2949)$ nm et $(148,0347 \pm 1,6030)$ nm respectivement.

Dans les mélanges $Fe_{60}Ni_{40}$ et $Fe_{70}Ni_{30}$, il est observé une formation des phases FeNi et $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$ et un affinement de la taille des cristallites des poudres élémentaires et l'augmentation du taux de microdéformations suite aux déformations plastiques et aux défauts introduit durant le broyage. Ces derniers favorisent la dissolution progressive du fer dans le réseau cristallin du nickel.

Cette étude offre quelques perspectives particulièrement intéressantes. Nous nous

Conclusion générale

proposons d'étudier les propriétés magnétiques des alliages Fe-Ni.

Nous nous proposons d'étudier la méthode de simulation numérique (Artificial neural network (ANN)) pour la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Résumé

Ce travail présente l'élaboration des alliages FeNi par broyage à haute énergie en fonction de la teneur de nickel (30, 40, 50%). Nous avons utilisé un broyeur planétaire P7 Premiumline, et les poudres ont été manipulées sous atmosphère d'argon. Le broyage haut énergie a permis d'élaborer, de poudre de fer et nickel, des mélanges homogènes et nanostructurés. Les conditions de broyage utilisées, conduisent à la formation de deux phases FeNi et Fe_{0.7}Ni_{0.3} après 6h de broyage et cela dans la composition du mélange initial Fe₆₀Ni₄₀ et Fe₇₀Ni₃₀. La caractérisation des poudres a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX), nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et micro structurales des poudres FeNi nanostructurées. L'étude par diffraction de rayons X met en évidence un paramètre de maille de α -Fe qui augmente au fur et à mesure que la teneur en fer augmente. Cette augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes de fer dans le réseau du nickel. L'étude des profils des raies de diffraction des rayons X a permis de suivre le développement des poudres FeNi broyées à différents teneur de nickel. La taille de grain moyenne, estimée par programme Maud base sur la méthode de Rietveld.

Mots clés: Alliage Fe-Ni, Mécanosynthèse, Nanomatériaux, méthode de Rietveld.

Abstract:

This work presents the development of FeNi alloy by high energy depending on the content of nickel (30, 40, 50%). We used a P7 planetary mill and the powders were handled under argon. The high energy milling has developed, from pure metals, mixtures and homogeneous nanostructured. The grinding conditions used, lead to the formation of a Fe₆₀Ni₄₀ and Fe₇₀Ni₃₀ phase after 6 hours of grinding and that whatever the composition of the initial mixture. The analysis by X-ray diffraction, depending on milling time, allowed us to provide a preliminary description of the structural and microstructural properties of nanostructured FeNi powders. The study by X-ray diffraction reveals a lattice parameter of α -Fe which increases gradually as the iron content increases. This increase is probably related to the diffusion of iron atoms in the network of nickel. The study of line profiles of X-ray diffraction was used to follow the development of FeNi powders milled at different nickel content. The average grain size estimated by the Rietveld method

Keywords: Alloy Fe-Ni, Mechanosynthesis, Nanomaterials, Rietveld method.

ملخص

هذا العمل يطرح كيفية تحضير و تطور و أساس تطوير سبائك فيني من الطاقة العالية على المحتوى من النيكل (30 ، 40 ، 50 %) ، ودراسة سلوكها في أكسدة درجات الحرارة العالية. استخدمنا المطحنة P7 الكواكب وتمت مناولة مساحيق تحت الأرجون. وقد وضعت الطحن الطاقة العالية ، من معادن نقية ، مخاليط متجانسة وذات البنية النانومترية. الشروط طحن المستخدمة ، وتؤدي إلى تشكيل مرحلة متجانسة بعد 6 ساعات من طحن وأنه مهما كانت تركيبة الخليط الأولي. وسمح تحليل حيود الأشعة السينية ، اعتمادا على طحن بدلات الزمن ، علينا أن تقدم وصفا أوليا من الخصائص الهيكلية والمجهريّة من مساحيق فيني ذات البنية النانومترية. الدراسة التي حيود الأشعة السينية تكشف معلمة شعريّة من فيني الذي يزيد تدريجيا مع زيادة محتوى الحديد. وربما يرتبط هذا الارتفاع إلى نشر ذرات الحديد في الشبكة من النيكل. وقد استخدمت الدراسة لمحات خط حيود الأشعة السينية لمتابعة تطور مساحيق فيني المضروب على محتوى النيكل مختلفة. متوسط حجم الحبوب ، ويقدر بواسطة طريقة ريدفلت.

كلمات البحث: ساق بطاقة عالية. الأشعة السينية. طريقة ريدفلت.