

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد-الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

*Synthèse et caractérisation des Composés Orthorhombiques FeX_2
($X=P, Sn, Sb$) par frittage conventionnel.*

Présenté par :
Mme Boucide Samah

Dirigé par :
Dr Hamdi Salah

Jury de soutenance :

Dr Hafs Ali	Président	MCA	Université - El Tarf
Dr Hamdi Salah	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf
Pr Khiari Saidi	Examineur	Pr	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2022/2023

Synthèse et caractérisation des Composés Orthorhombiques FeX_2 (X=P, Sn, Sb) par frittage conventionnel.

Résumé :

Dans le but de produire un composé intermétallique FeX_2 (X=Sn, Sb, P) comme matériau d'électrode pour les batteries Li-ion, nous avons utilisé la méthode des poudres comme technique pour atteindre cet objectif.

Cette étude porte sur l'élaboration d'un alliage binaire FeX_2 (X=Sn, Sb, P) par frittage conventionnel après un compactage à froid à partir de poudres élémentaires de Fer et respectivement d'Antimoine, d'Etain et de Phosphore. La formation du composé intermétallique FeX_2 ($FeSn_2$, $FeSb_2$, FeP_2) ainsi que les propriétés physiques seront étudiées en fonction de la température de frittage (T= 500°C pour $FeSn_2$, T= 700°C pour $FeSb_2$, T= 750°C pour FeP_2) en utilisant la technique de Diffraction des rayons X (DRX).

Mots clés : Batteries, $FeSn_2$, FeP_2 , $FeSb_2$, Li-Ion, électrodes.

Summary :

With the aim of producing an intermetallic compound FeX_2 (X=Sn, Sb, P) as an electrode material for Li-ion batteries, we used the powder method as a technique to achieve this goal. This study focuses on the elaboration of a binary FeX_2 (X=Sn, Sb, P) alloy by conventional sintering after cold compaction from elementary powders of iron and respectively of antimony, tin and phosphorus. The formation of the intermetallic compound FeX_2 ($FeSn_2$, $FeSb_2$, FeP_2) as well as the physical properties will be studied according to the sintering temperature (T= 500°C for $FeSn_2$, T= 700°C for $FeSb_2$, T= 750°C for FeP_2) using the X-ray Diffraction (XRD) technique.

Keywords: Batteries, $FeSn_2$, FeP_2 , $FeSb_2$, Li-Ion, electrodes.

ملخص:

يهدف إنتاج المركب المعدني FeX_2 (X=Sn, Sb, P) كمواد قطب كهربائي لبطاريات Li-ion ، استخدمنا طريقة المسحوق كأسلوب لتحقيق هذا الهدف.

تركز هذه الدراسة على تطوير سبيكة ثنائية FeX_2 (X=Sn, Sb, P) عن طريق التلييد التقليدي *frittage conventionnel* بعد الضغط البارد من مساحيق الحديد الأولية وعلى التوالي من الأنتيمون Sb والقصدير Sn والفسفور P. سيتم دراسة تكوين المركب المعدني

FeX_2 ($FeSn_2$, $FeSb_2$, FeP_2) وكذلك الخصائص الفيزيائية وفقاً لدرجة حرارة التلييد (T = 500 درجة مئوية لـ $FeSn_2$ ، T = 700 درجة مئوية لـ $FeSb_2$ ، T = 750 درجة مئوية لـ FeP_2) باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD).

الكلمات المفتاحية: البطاريات ، $FeSn_2$ ، FeP_2 ، $FeSb_2$ ، Li-Ion ، الأقطاب الكهربائية.

Dédicace

je tiens à dédier ce travail à :

a ma mère hemissi dzair de mon très cher père Salah

à ma chérie à ma sœur Nabila

à mon mari Mohamed chafshoufi

à mes frères Brahim et Chafik salam houssem

à toute ma famille pour leur soutien

tout au long de mon parcours universitaire

spécial dédicace à mon encadreur : M. Hamdi Salah

Samah

Remerciement

tout d'abord , je voudrais remercier Dieu de m'avoir donné la force et
le courage d'entreprendre cet humble acte.

je voudrais remercier mon cher professeur Hamdi Salah pour ses efforts
et son travail écharné avec moi

mes remerciements vont au Dr Hafsi Ali pour l'est qui m'a proposé de
présider ce jury.

merci au Dr Khairi d'avoir accepté d'examiner ce travail .

enfin, je remercie sincèrement ma famille qui m'a retenu .

Sommaire

Introduction Générale	01
Chapitre I:	
I. Généralités	05
I -1 Métallurgie de poudres	05
I -2 Les avantages de la technologie PM	05
I -3 Fabrication et caractérisation de poudres	06
I -4 Procédé de fabrication	06
I.4.1. Atomisation	06
I.4.2. Procédés mécaniques	06
I.4.3. Voie chimique	06
I.5. Morphologie de particules	07
I.6. Distribution de taille de particules	08
I.7. Densité	08
I.8. Surface spécifique	08
I.9. Mélange de poudres	08
I .10. Frittage	09
I.10.1 Définition et généralités sur le frittage	09
I.10.2 Types de frittage de point de vue physico-chimique.....	10
I.10.2.1 Frittage en phase solide	10
I.10.2.2 Frittage en phase liquide	10
I.11. Frittage en phase solide	12
I.11.1 Énergie d'interface ou tension superficielle	15
I.11.2 Les stades du frittage	15
I.11.3 Mécanismes de transport de masse	16
I.11.4 Différentes techniques de frittage.....	16
I.11.4.1 Frittage naturel.....	17
I.11.4.2 Frittage sous charge	17
1.11.4.3Le frittage en présence des réactions	17

I.11.5 Conditionnement de l'opération de frittage	18
I.11.5.1 Température.....	18
I.11.5.2 Durée de frittage	18
I.11.5.3 Compression	18
I.11.5.4 Atmosphère de frittage	19
I.11.5.5 Grosseurs des grains	19
I.11.6 Les stades du frittage.....	19
II. Composé intermétallique Orthorhombique FeX_2 (X=P, Sb, Sn)	21
II .1. Rappel généralités	21
II.1.1. FeP_2	21
II.1.2. $FeSb_2$	23
II.1.3. $FeSn_2$	25
II.2. Description du diagramme du système binaire FeX_2	27
II.2.1. $FeSb_2$	27
II.2.2. FeP_2	28
II.2.3. $FeSn_2$	29
Chapitre II : Procédure expérimentale	31
II.1 Elaboration des échantillons	32
II.1.1 Caractéristiques des réactifs de départ	32
II.1.2 Pesée des poudres	33
II.1.3 Mélange-Broyage	33
II.1.4 La mise en forme	34
II.1.5 Frittage	35
II.1.6 Polissage	36
II.2 Techniques de caractérisation des échantillons	37
II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X	37

II.3 Conclusion du chapitre	41
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions	42
III.1. Analyse structurale et microstructurale	43
III.1.1 Evolutions des spectres des rayons X.....	43
III.1.2 Affinement des spectres de diffraction X.....	46
III.1.3 Variations de la taille moyenne des cristallites.....	49
III.1.4 Variation de la taille des grains et du taux de microdéformations ...	49
III.2.Conclusion du chapitre III.	51
Conclusions Générales	52
Références bibliographiques	55



Introduction Générale

L'augmentation des demandes pour les dispositifs de stockage d'énergie provient de l'amélioration du niveau de vie social dans les pays industrialisés et en voie de développement. Il est possible de citer l'utilisation toujours croissante des systèmes stationnaires de production, des dispositifs embarqués, véhicules électriques (VE) et hybrides (VEH), applications aérospatiales, de l'électronique portable (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, ...), etc.

Les conditions d'utilisation des dispositifs de stockage d'énergie peuvent différer selon les applications. Cependant, la protection de l'environnement, le coût de fabrication, la sûreté de ces dispositifs et une autonomie suffisante pour un poids et un encombrement réduits sont des points essentiels pour toutes ces nouvelles technologies notamment dans le domaine des batteries rechargeables. C'est pourquoi la technologie d'aujourd'hui se doit d'être écologique et économique, par une réduction de la consommation d'énergie et des matières premières.

Comme dispositif de stockage de l'énergie, les batteries Li-ion possèdent de nombreux avantages et en particulier une densité d'énergie élevée, et de nos jours, la demande de batteries rechargeables de grande capacité telles que les batteries lithium-ion (LIB) augmente fortement, car elles sont essentielles pour une utilisation efficace de l'énergie durable.

Cependant, la demande croissante de LIB pose de nouveaux problèmes sur l'augmentation des prix et la pénurie de métaux rares de lithium et de cobalt et sur leurs performances en matière de sécurité. Toutefois, la recherche de nouveaux matériaux d'électrode reste nécessaire pour améliorer les performances.

Des études antérieures ont montré que le FeX_2 orthorhombique est un matériau très important pour les applications dans les cellules solaires, l'optoélectronique, la magnétoélectronique, le matériau d'électrode dans les batteries lithium-ion, le matériau de contre-électrode efficace pour les cellules solaires à colorant, le matériau d'anode haute performance pour les batteries Na-ion, matériaux thermoélectriques et ainsi de suite.

Récemment, de nombreuses études ont été réalisées sur FeX_2 à structure orthorhombique, et la réalisation d'un composite de FeS_2 et de nanofibres de carbone en l'utilisant comme matériau d'électrode pour les batteries lithium-ion est un exemple parfait, puisqu'il présentait des propriétés de stockage du lithium supérieures et une bonne capacité de débit.

Dans le but de produire un composé intermétallique FeX_2 (X=Sn, Sb, P) comme matériau d'électrode pour les batteries Li-ion, nous avons utilisé la méthode des poudres comme technique pour atteindre cet objectif.

L'utilisation de la métallurgie des poudres permet de diminuer le temps et le coût d'usinage par la compression des poudres dans la forme souhaitée et ensuite le frittage.

C'est une technique simple et en plein développement qui présente de multiples avantages, entre autres, produire des pièces de petite taille, complexes et en série à un coût raisonnable et économique, mettre en forme des matériaux à haut point de fusion. Une telle évolution est due essentiellement aux développements technologiques de la méthode de métallurgie des poudres. Cette technique nécessite des étapes de base, dont la production de poudres, son compactage et le frittage du comprimé.

Ce travail s'intéresse au frittage en phase solide de poudres métalliques à base de FeX_2 ($X=Sn, Sb, P$). Le frittage est l'étape clé du procédé de fabrication de pièces par métallurgie de poudres. C'est un traitement thermique au dessous de la température de fusion du matériau, pendant lequel les particules en contact se soudent les unes aux autres par des mécanismes de diffusion de matière.

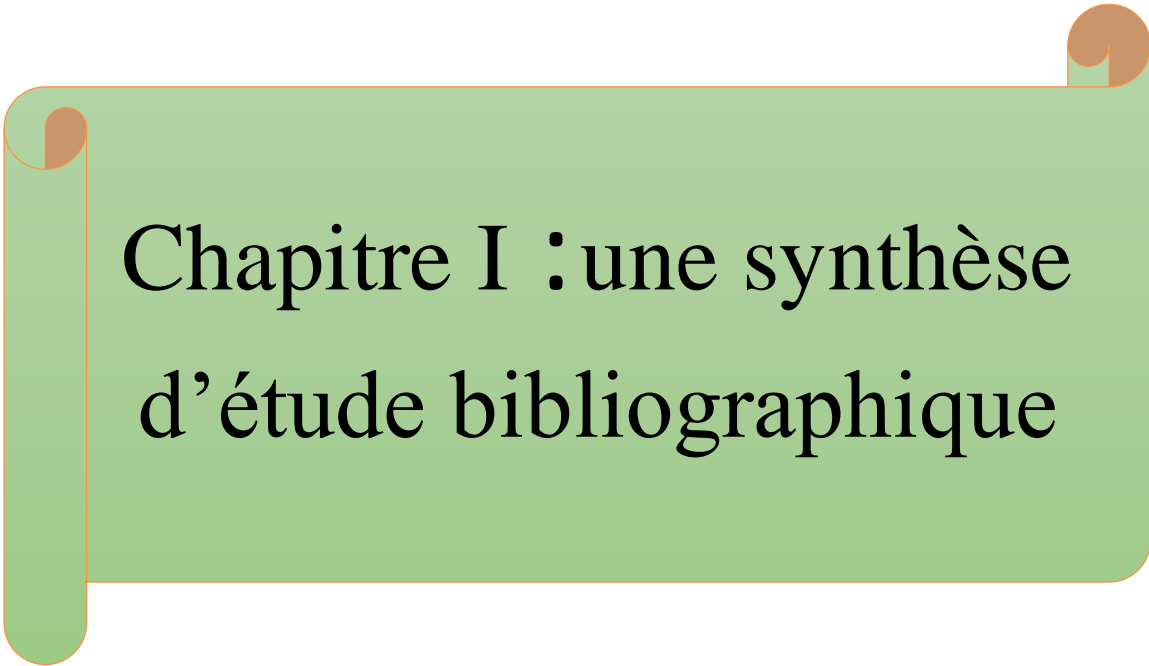
Cette étude porte sur l'élaboration d'un alliage binaire FeX_2 ($X=Sn, Sb, P$) par frittage conventionnel après un compactage à froid à partir de poudres élémentaires de Fer et respectivement d'Antimoine, d'Étain et de Phosphore. La formation du composé intermétallique FeX_2 ($FeSn_2, FeSb_2, FeP_2$) ainsi que les propriétés physiques seront étudiées en fonction de la température de frittage ($T= 500^\circ C$ pour $FeSn_2$, $T= 700^\circ C$ pour $FeSb_2$, $T= 750^\circ C$ pour FeP_2) en utilisant la technique de Diffraction des rayons X (DRX).

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse d'étude bibliographique portant sur le développement de la métallurgie des poudres, suivi de généralités sur les nanomatériaux et les intermétalliques $FeSn_2, FeSb_2, et FeP_2$, la méthode conventionnelle ou frittage ainsi que leurs diagrammes de phases.

Le second chapitre porte l'élaboration de l'alliage FeX_2 ($X=Sn, Sb, P$) et les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre résumera les résultats obtenus lors de cette étude suivi d'une discussion qui est en effet un préalable nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes intervenant lors de la synthèse de ces mêmes matériaux.

Enfin une conclusion générale et les perspectives d'amélioration de ces alliages.



Chapitre I : une synthèse d'étude bibliographique

I. Généralités

I.1. Métallurgie de poudres

La métallurgie de poudres (mdp) est une technique utilisée pour la fabrication de pièces en partant de poudres. Le processus classique comprend les étapes suivantes [1] : fabrication de la poudre, mélange de cette poudre avec des adjuvants (lubrifiant, élément d'alliage, etc., qui vont améliorer son comportement lors d'une étape suivante ou les propriétés finales du matériau), mise en forme, frittage, finition. La mise en forme de la pièce peut se faire à température ambiante ou à chaud. La mise en forme à température ambiante est généralement effectuée par compaction de la poudre dans une matrice, dont la forme est homothétique de la forme finale de la pièce souhaitée. Finalement la consolidation du matériau est obtenue par frittage, c'est-à-dire lors d'un traitement thermique à une température en dessous du point de fusion du composant principal du matériau. [2]

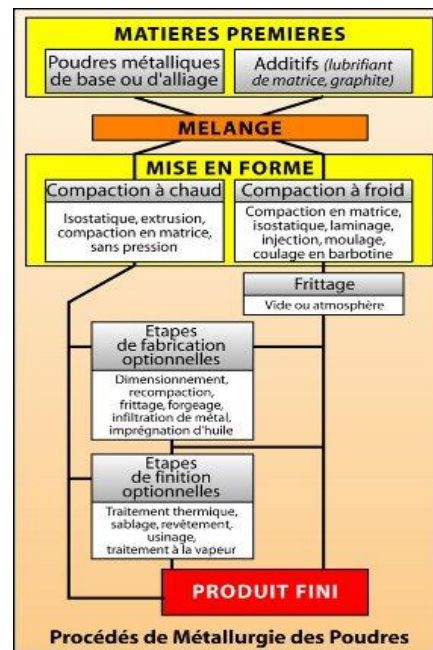


Figure I.1 : Les différents processus de la métallurgie des poudres. [2]

I.2. Les avantages de la technologie PM [1]

- Liberté de conception par rapport aux procédés de forge et d'usinage
- Large choix de matériaux, Nuances innovantes
- Production de pièces (Near) Net Shape -> peu de déchet de matière première, peu voire pas de reprise d'usinage

- Consommation d'énergie moindre
- Réduction des coûts
- Mise en forme possible de matériaux, alliages difficiles à usiner, à forger,...

I.3.Fabrication et caractérisation de poudres

[Les caractéristiques de la poudre jouent un rôle important dans le processus de fabrication des pièces solide par métallurgie de poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, etc., sont des propriétés de la poudre à l'issue de son élaboration. Il y a de nombreuses méthodes de fabrication de poudres qui peuvent être regroupées en 3 principales techniques : atomisation, procédés mécaniques, réaction chimique. [1]

I.4.Procédé de fabrication

I.4.1.Atomisation

[L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal ou d'alliage fondu par un jet de gaz ou d'eau sous pression. Ce procédé est un des plus utilisés pour la fabrication de poudres car il permet d'obtenir des poudres avec une haute pureté et, dans le cas d'atomisation au gaz, les poudres sont sphériques. [2]

I.4.2.Procédés mécaniques

[Le broyage est une méthode très utilisée pour fabriquer des poudres en partant de matériaux fragiles. Le matériau est placé dans un récipient en rotation contenant des billes dures, qui fragmentent les particules par impact et ainsi diminuent la taille moyenne de la poudre. La taille de la poudre dépend essentiellement du temps de broyage. Ce broyage peut être réalisé par voie sèche ou humide. Cette méthode permet aussi de fabriquer des alliages à partir de mélanges de poudres de différentes caractéristiques (mécanosynthèse). [2]

I.4.3.Voie chimique

[Une réduction chimique peut s'effectuer en phase solide ou liquide. Dans le premier cas, les oxydes, facilement mis en poudre par broyage, sont transformés en poudres métalliques par réduction à chaud. La moitié des poudres de fer utilisées dans le monde est fabriquée par cette méthode (réduction du minerai vers 1200°C en présence de coke et de chaux) [3]. On utilise aussi la réduction par l'hydrogène pour élaborer de poudres de cuivre, cobalt, tungstène, etc. [2]

I.5.Morphologie de particules [2]

La forme de particules est normalement observée par microscopie. Selon la taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant ; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Actuellement, avec la microtomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les formes schématiques de particule les plus fréquentes sont montrées dans la figure I.3 [4]

Les particules en forme de fibres sont utilisées pour les fabrications de composites anisotropes (Fig. I.2). Celles avec une forme plus sphérique sont plus souhaitables pour la mise en forme et le frittage [5]. Les particules de Fe ont des formes irrégulières et des porosités internes et celles de Ni ont une surface granulaire.

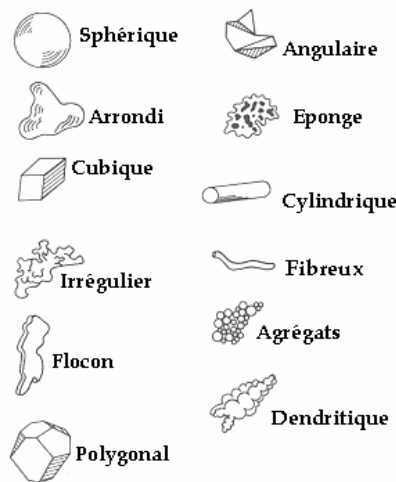


Figure I.2 : Morphologie de particules [5 German_R.M.1997]

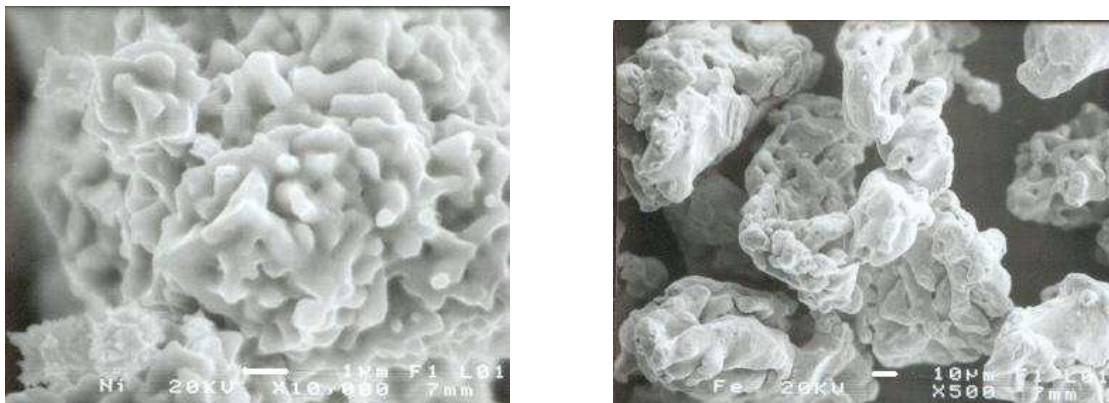


Figure I.3: Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a)Ni, b) Fe [4]

I.6. Distribution de taille de particules

La taille de particule est une caractéristique très importante qui dictera le comportement au frittage et les propriétés finales de la pièce; par exemple les particules plus petites, de plus grande surface spécifique, produisent une force motrice de frittage plus élevée et donc les temps et températures de frittage nécessaires pour arriver à une densification complète sont plus faibles.

I.7. Densité

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre, à ne pas confondre avec celle du compact.

I.8. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre (aire de la surface des particules par unité de masse de poudre) est une propriété très importante. Cette caractéristique a une grande influence sur l'énergie de surface d'un compact, qui détermine en grande partie son comportement durant le frittage.

I.9. Mélange de poudres

Dans l'élaboration de matériaux composites par mdp, avec par exemple deux phases différentes, la distribution d'une phase par rapport à l'autre, est très importante pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. Un compact qui a été mieux mélangé offrira un nombre plus élevé de points de contact entre les composants et donc une meilleure configuration initiale pour le frittage. Le mélange de poudres est spécialement important pour les systèmes frittés en présence d'une phase liquide. On peut trouver différentes configurations de répartition d'une phase par rapport à l'autre dans le compact, comme le montre la figure 1.4 [5]. L'arrangement aléatoire est le plus convenable dans la plupart des cas. Néanmoins les autres arrangements peuvent être intéressants pour obtenir des caractéristiques spécifiques. Le mélange de poudres doit être réalisé sous conditions contrôlées pour éviter la détérioration de la poudre. Les poudres peuvent être mélangées à sec ou dans un milieu liquide (eau ou solutions chimiques).

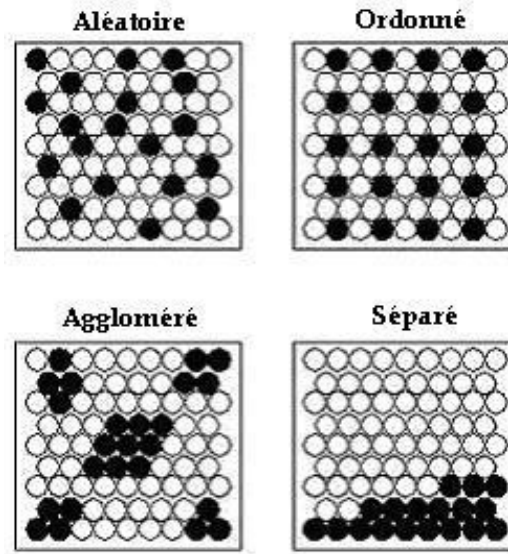


Figure 1.4. Distribution des phases dans un mélange de poudres. (Le cas ordonné est très improbable dans la réalité) [5]

I.10. Frittage

I.10.1. Définition et généralités sur le frittage

La dernière étape dans la production des matériaux par mdp est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce acquiert la résistance et les dimensions du composant final. Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce).

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble [6]. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu (formation de cous ou de ponts, figure I.3). Ce phénomène peut, dans certains cas, être accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble, on a alors densification

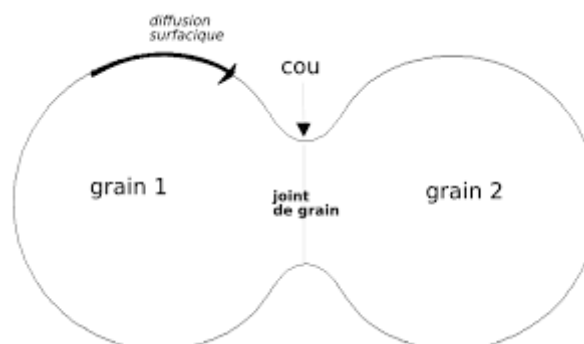


Figure I. 3 : Représentation schématique de deux particules voisines au début du frittage.

Avant l'étape de frittage, la pièce est mise en forme par des techniques qui dépendent de ses dimensions et de sa complexité : le pressage uniaxial pour les formes simples cylindriques, le coulage pour les pièces creuses, l'injection pour des pièces de précision.

Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons interparticulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains.

Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide selon les mécanismes de transport mis en jeu [7]. Industriellement le frittage en phase solide est le plus utilisé, surtout pour la fabrication de pièces métalliques, car le changement de dimensions est faible. Le frittage avec phase liquide est surtout utilisé pour la fabrication de composites de matrice métallique ou céramique. D'autres méthodes de consolidation d'une poudre sont le frittage réactif et le frittage sous pression.

I.10.2. Types de frittage de point de vue physico-chimique

On

distingue essentiellement deux types: Le frittage en phase solide qui peut être monophasé ou polyphasé et le frittage en phase liquide qui est également polyphasé. [8]

I.10.2.1. Frittage en phase solide

La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontané, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question. On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau. L'atmosphère peut être neutre (vide, argon), réductrice (hydrogène, azote) ou oxydante.

I.10.2.2. Frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie

interfaciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution- reprécipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure I.5 [9,4]. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut mettre être conséquente pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

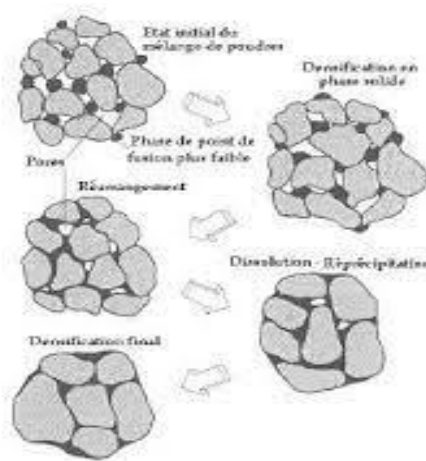


Figure I.5. Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [9,4]

Dès sa formation, si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, celui-ci se répartit uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules, par capillarité [10]. La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante.

Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu : une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure I.6, point A). On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement et donc d'une densification.

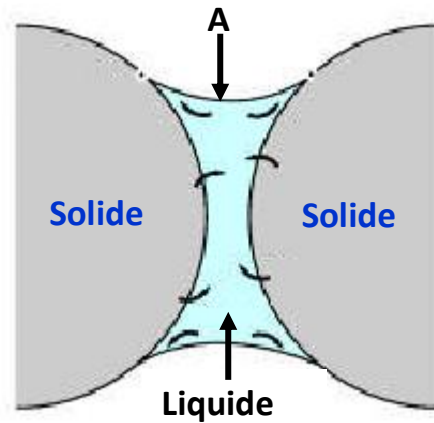


Figure I.6 : Représentation schématique des transferts chimiques intervenant après l'étape de réarrangement dans un pont liquide entre deux grains

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les bases du frittage en phase solide. Nous parlerons d'abord de l'énergie d'interface, ensuite des mécanismes de transport de matière et finalement des différentes étapes de l'évolution de la microstructure durant le frittage.

I.11.Frittage en phase solide

Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un matériau à l'état de poudre ou de comprimé de poudre à un matériau solide. Le traitement se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces le plus énergétiques comme les interfaces solide – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide. A l'équilibre thermodynamique, le système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la figure I.7 [11].

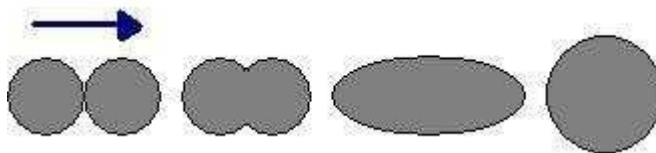


Figure I.7. Évolution schématique du frittage de deux sphères [11].

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par diffusion.

Deux grandes catégories sont alors différenciées, selon que le transport de masse s'effectue à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [12]. Sous l'action des gradients, la matière aura tendance à converger vers la surface du pont (pont de jonction entre les grains), soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Mais pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés (tableau I-1-figure I.8-figure I.9) :

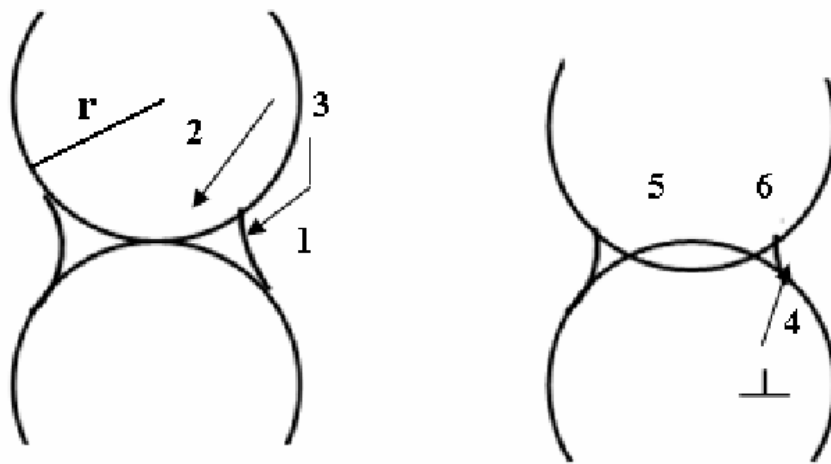
- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de processus d'évaporation- condensation (mécanisme 1) ou de diffusion gazeuse. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle (mécanisme 2). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de diffusion en volume ;
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (mécanisme 3-4).

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait.

Les mécanismes envisagés maintenant sont ceux qui transportent de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont (mécanismes 5 et 6). A mesure que le pont s'édifie, de la matière est progressivement retirée au joint de grain et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Le modèle des sphères sécantes permet de rendre compte de ce phénomène [13].

Tableau I-1 : Mécanismes de frittage [13].

Mécanisme	Transport de matière	modèle
1	Evaporation- condensation	Sphères tangentes
2	Diffusion superficielle	
3	Diffusion en volume	
4	Diffusion en volume	Sphères sécantes
5	Transport de la matière depuis le centre du	
6	joint de grain jusqu'à la surface du pont	

**Figure I.8:** Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [13].

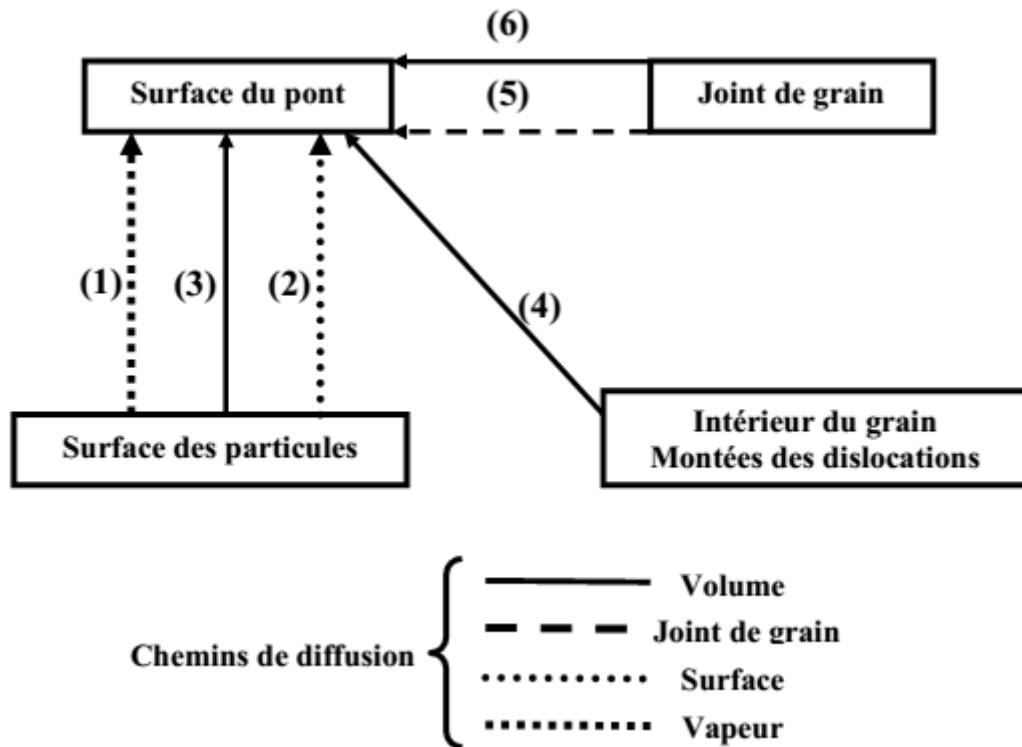


Figure I-9 : Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères [13].

I.11.1.Énergie d'interface ou tension superficielle

La contrainte nécessaire pour séparer deux milieux (solide, liquide ou gaz) est connue comme la tension superficielle ; celle entre deux solides ou deux liquides est nommée tension interfaciale. Dans le cas du frittage en phase solide, pour un matériau polycristallin monophasé, l'énergie du système fait intervenir une contribution des interfaces solide – gaz, ainsi qu'une contribution des interfaces solide – solide aux joints de grains,

I.11.2.Les stades du frittage

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale. Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades [14]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément. Dans les cas étudiés durant ce travail, à l'état initial les particules sont non déformées et les contacts sont ponctuels, donc les trois stades du frittage montrés sur la figure I.10, sont présents [15].

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les

particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

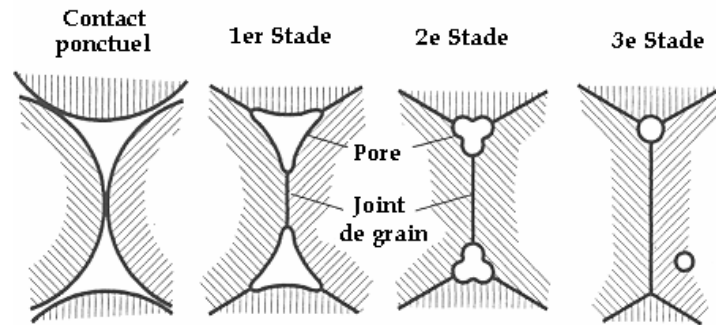


Figure I.10. Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [12,15]

I.11.3. Mécanismes de transport de masse

La réduction d'énergie interfaciale s'opère par transport de matière vers les contacts, où se forment les cous interparticulaires. Les mécanismes de transport sont généralement classés en deux catégories, ceux qui entraînent un rapprochement relatif des centres de particules, donc une densification de l'empilement de particules et ceux qui ne créent pas de densification. Dans le 1^{er} cas, on trouve la diffusion aux joints de grains, la diffusion en volume et l'écoulement visqueux. Dans le second, la diffusion en surface et le mécanisme d'évaporation condensation. Les trajectoires correspondantes sont montrées sur la figure I.11 pour deux particules en contact pendant le 1^{er} stade de frittage [16].

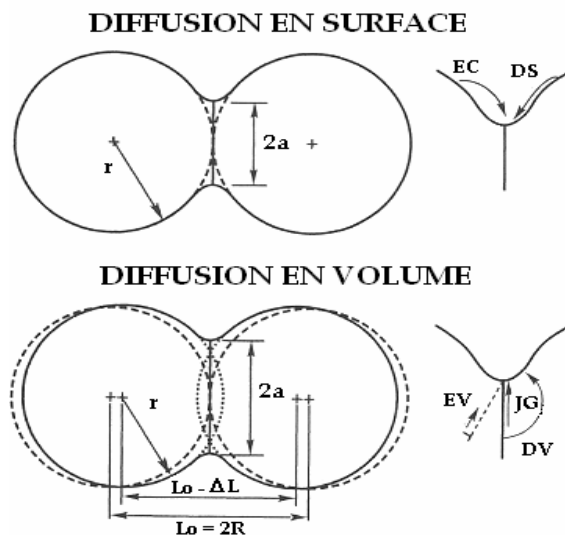


Figure I.11. Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation condensation, DS diffusion superficielle, EV écoulement visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volume [16]

I.11.4. Différentes techniques de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : naturel qui est effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage.

Si le matériau après frittage a la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif. Dans certains cas, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; le traitement thermique permet de former un nouveau composé chimique et de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure I.12 présente les différentes techniques de frittage.

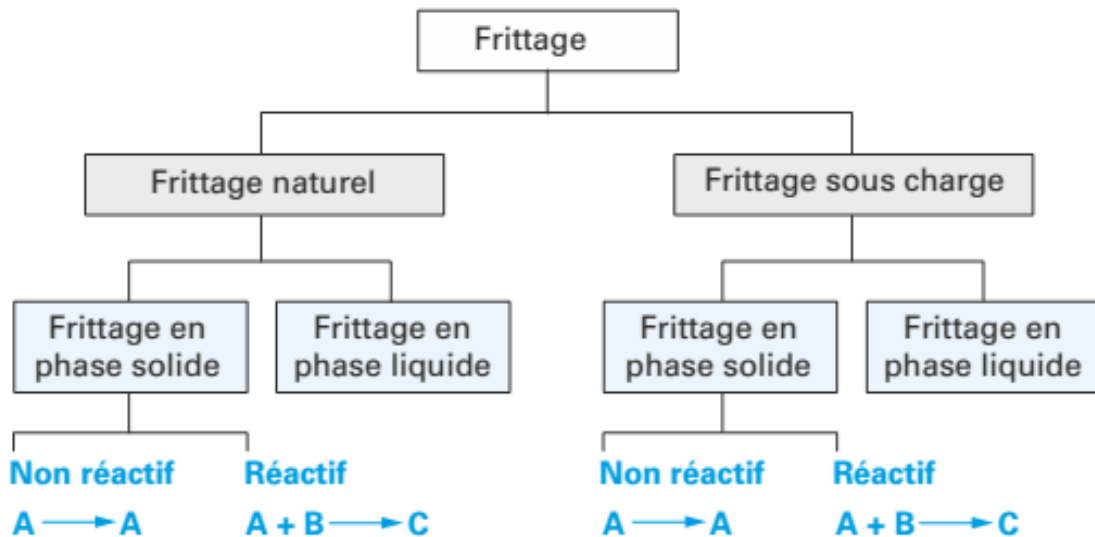


Figure I.12 : Les différentes techniques de frittage [17]

I.11.4.1. Frittage naturel

C'est un traitement thermique simple d'une pièce préalablement moulée, ce procédé est économique mais conduit le plus souvent à une porosité résiduelle importante, les conditions pour diminuer au maximum cette porosité et éviter la croissance exagérée sont en général assez délicates à obtenir on doit avoir recours à des ajouts et parfaitement contrôler l'atmosphère de frittage [18].

I.11.4.2. Frittage sous charge

Lors de frittage sous charge le matériau est comprimé d'une façon uni axial à haute température

dans un moule généralement de forme assez simple, c'est le procédé classiquement utilisé en métallurgie des poudres caractérisé par une densification en phase solide ou en présence d'une phase liquide, si la pièce finie a des formes complexes on doit avoir recours à l'usinage par outils diamants ce qui est coûteux [19]. Cette technique est utilisée dans la préparation des matériaux de la technologie avancée.

I.11.4.3. Le frittage en présence des réactions

C'est le produit d'une réaction de deux matériaux différents dans une température bien déterminée, Ce mécanisme de frittage peut être en état solide ou en présence d'une phase liquide [18].

I.11.5. Conditionnement de l'opération de frittage

Lors de la mise en température du comprimé, il se produit aux basses températures (< 300°C) l'élimination du liant et du lubrifiant. Le frittage proprement dit ne débute qu'à des températures supérieures (à partir 400°C) et se traduit par un retrait de plus en plus important en fonction de la température croissante.

Le frittage est un procédé de fabrication des pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération : température, durée ; compression
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante,...
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie, granulométrie, pureté ;

I.11.5.1. Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers (2/3) et les trois quart (3/4) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courtes (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide.

I.11.5.2. Durée de frittage

Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement.

La durée de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente pour permettre l'évacuation du lubrifiant puis un maintien à la température maximale tel que la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h. La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification

complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la fraction volumique du liquide et de la température de frittage.

I.11.5.3. Compression

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini.

I.11.5.4. Atmosphère de frittage

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorisée en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre.

Le traitement se fait sous atmosphère protectrice : hydrogène, ammoniac craqué.

Par contre une atmosphère neutre (ex : azote ou argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent dans le fritté.

I.11.5.5. Grosseurs des grains

La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc.

I.11.6. Les stades du frittage

D'un point de vue macroscopique, le frittage se caractérise par une réduction volumique de l'échantillon induite par les mécanismes précédemment cités dans le tableau I.1. On distingue généralement trois stades au cours du frittage décrits sur la Figure I.13 :

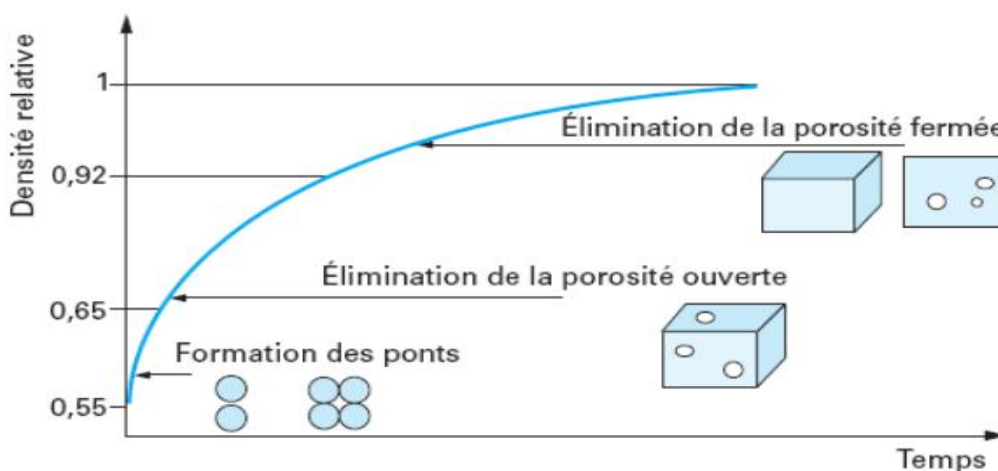


Figure I.13: Evolution de la densité relative au cours des différentes étapes de frittage [20].

- le stade initial : les cous se forment entre les grains ;
- le stade intermédiaire : les grains prennent une forme polyédrique, la porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques ;
- le stade final : la porosité se ferme, le grossissement granulaire devient important.

La réduction de l'énergie inter-faciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale.

Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [21] et Ashby [22]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément et qui sont montrés sur la figure I.14.

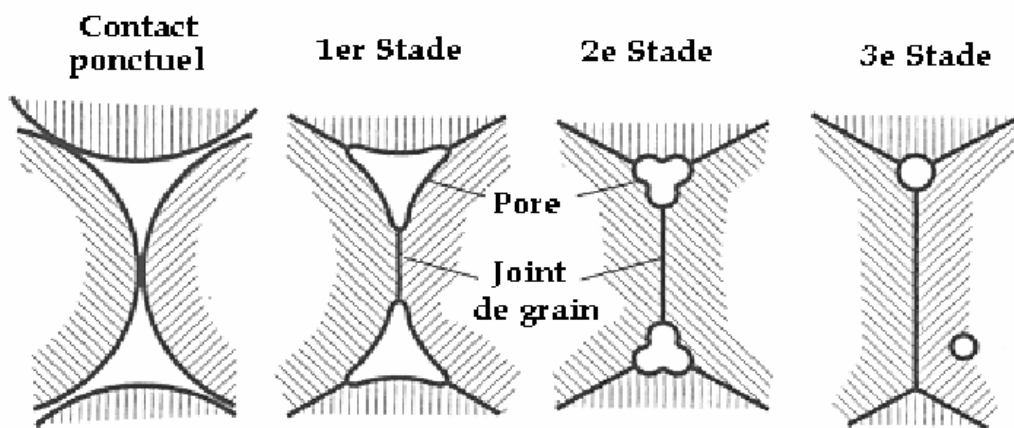


Figure I.14 : Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des trois stades de frittage [23]

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

II. Composé intermétallique Orthorhombique FeX_2 (X=P, Sb, Sn)

II .1. Rappel généralités

II.1.1. FeP_2 [24] :

FeP_2 cristallise dans le système orthorhombique, avec une structure de marcassite ($P n n m$, $Z = 2$) avec des cations en position $2a$ (0, 0,0) et des anions en position $4g$ ($x,y,0$). Les atomes de Fer occupent les sites $2a$ ($1/2 ; 1/2 ; 1/2$) alors que les atomes de Phosphore occupent les sites $4g$ ($1/2 ; 0,329 ; 0,8694$) (tableau positions atomiques). Chaque cation a un environnement octaédrique déformé et les octaèdres partagent des arêtes le long de l'axe c (Fig. I.15 (a)). Une étude théorique démontre qu'une transition de phase de FeP_2 de la marcassite à la structure CuAl_2 ($I4/mcm$, $Z = 4$, Fig. I.15(b)) se produit à 108 GPa. [25]

Informations générales

Phase d'état fondamental : FeP_2

ΔH : -0,703 eV/atome

Énergie de décomposition: 0,062 eV/atome

Phases concurrentes : $\text{FeP} + \text{FeP}_4$

Énergie de formation expérimentale : -0,664 eV/atome

- Étiquette(s) de phase : FeP_2 Phase stable
- Classe(s) de structure : famille pyrite-marcassite
- Classification par propriétés : semi-conducteur
- Nom(s) minéral (aux) : zuktamrurite
- Symbole Pearson : $oP 6$
- Groupe spatial : 58
- Phase Prototype : FeAs_2
- Classe(s) de composés : phosphure
- Formule standard : FeP_2
- Unités de formule Z : 2
- Densité : $\rho = 5,11 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Positions atomiques

Wyckoff	Élément	X	y	z
2a	Fe	1/2	1/2	1/2
4g	P	1/2	0,329	0,8694

Structure cristalline

a	2,72 Å
b	4,92 Å
c	5,63 Å
α	90.00°
β	90.00°
γ	90.00°
Volume	75,15 Å ³

Symétrie

Système de cristal Orthorhombique

Numéro international 58

Symbole Pnmm

Groupe de points mmm

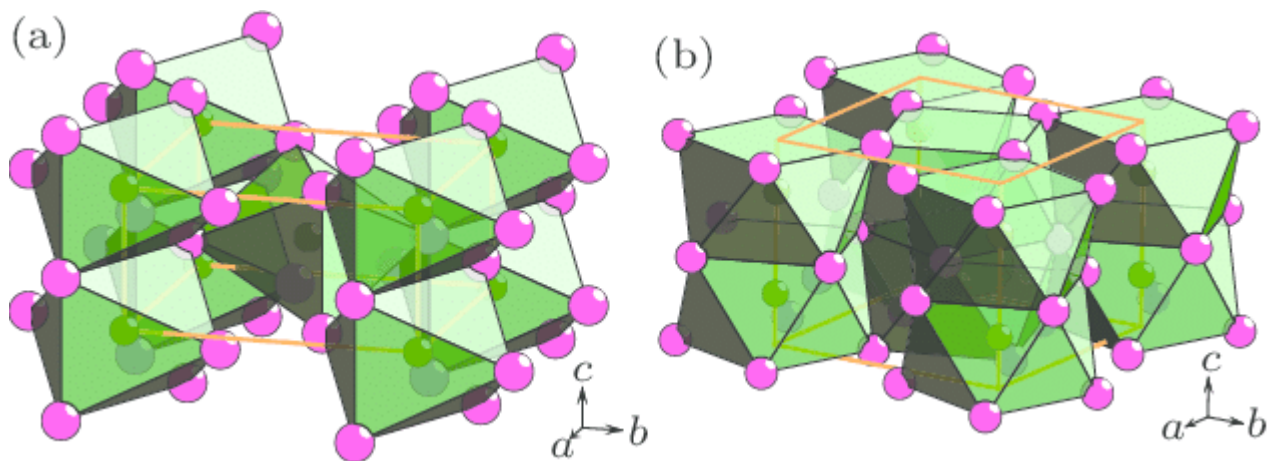


Figure I.15 : Les structures cristallines de deux polymorphes de FeP_2 . Les sphères vertes et roses représentent respectivement les atomes de fer et de phosphore. (a) Structure de type marcassite avec des octaèdres FeP 6 déformés. (b) Structure de type CuAl_2 avec des décaèdres FeP 8 déformés.

II.1.2.FeSb₂ [26]:

FeSb₂ cristallise dans le système orthorhombique : groupe d'espace Pnmm (58), avec une structure de famille pyrite-marcassite. Les atomes de Fer occupent les sites 2a (0 ; 0 ; 0) alors que les atomes d'Antimoine occupent les sites 4g (0 ; 0,2009 ; 0,3572) (tableau positions atomiques). Fe²⁺ est lié à six atomes Sb¹⁻ équivalents pour former un mélange d'octaèdres FeSb₆ partageant les coins et les bords. Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins sont de 52 °. Il y a quatre plus courts (2,57 Å) et deux plus longs (Figure I.16)

Informations générales

- Étiquette(s) de phase : FeSb₂
 - Classe(s) de structure : famille pyrite-marcassite
 - Classification par propriétés : diamagnétique, métallique, semi-conducteur
 - Nom(s) minéral(aux) : seinajokite
 - Symbole Pearson : oP6
 - Groupe spatial : 58
 - Phase Prototype : FeAs₂
 - Classe(s) de composés : intermétallique
 - Détail(s) de l'échantillon : échantillon préparé à partir de Fe, Sb, poudre (détermination des paramètres de la cellule)
- Formule standard : FeSb₂
- Unités de formule Z : 2
 - Densité : $\rho = 8,17 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Positions atomiques

Wyckoff	Elément	x	y	z
2a	Fe	0	0	0
4g	Sb	0	0.200948	0.357236

Structure cristalline		Symétrie	
a	3.40 Å	Système cristallin	Orthorhombique
b	5.67 Å	Système de réseau	Orthorhombique
c	6.48 Å	Numéro international	58
α	90.00 °	Symbole	Pnmm
β	90.00 °	Nombre d'atomes	6
γ	90.00 °	Densité	7.94 g·cm ⁻³
Volume	125.16 Å ³	États d'oxydation possibles	Fe ²⁺ , Sb ⁻

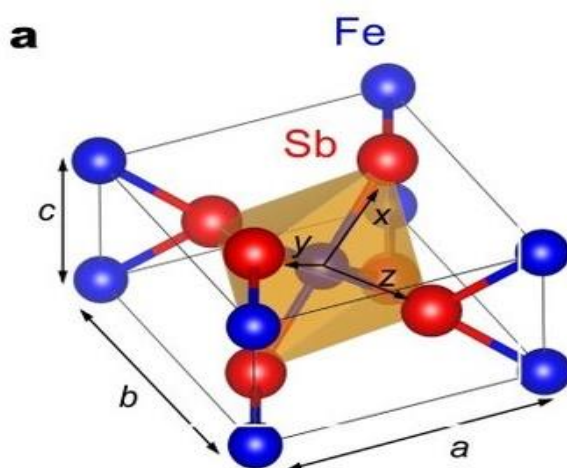


Figure I.16 : (a) La structure cristalline de FeSb₂ dans le réglage orthorhombique Pnmm (58) est illustrée pour une face x -y, avec l'axe z face au papier ; il y a deux unités de formule par cellule unitaire. Les dimensions des cellules unitaires orthorhombiques sont d'environ 5,83, 6,53 et 3,20 Å pour les axes x, y et z, respectivement [27].

II.1.3.FeSn₂ [28] :

Le composé FeSn₂ est connu pour cristalliser dans la structure tétragonale de type CuAl₂ avec un groupe d'espace de I4/mcm. Comme le montre la figure I.17, il existe quatre unités de formule (12 atomes) dans la cellule unitaire conventionnelle, où les atomes de métal de transition occupent les sites 4a (0, 0, 0,25) et les atomes de Sn se situent au 8h (x, 0,5+x, 0) sites (x = 0,1611 dans FeSn₂ et 0,1649 dans CoSn₂) [29].

Informations générales

- Étiquette(s) de phase : FeSn₂
- Classification par propriétés : antiferromagnétique AFM, métal
- Nom(s) minéral(aux) : –
- Groupe spatial : 140
- Phase Prototype : CuAl₂
- Classe(s) de composés : intermétallique
- Détail(s) de l'échantillon : échantillon préparé à partir de Fe, Sn, poudre (détermination des paramètres cellulaires et structuraux)
- Formule standard : FeSn₂
- Unités de formule Z : 4
- Densité : $\rho = 8,55 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Positions atomiques

Wyckoff	Elément	x	y	z
4a	Fe	0	0	3/4
8h	Sn	0.661414	0.161414	0

Symétrie	
Système cristallin	Tétragonal
Système de réseau	Tétragonal
Numéro international	140
Symbole	I4/mcm
Groupe de points	4/mmm
Nombre d'atomes	12
Densité	8.36 g·cm ⁻³
États d'oxydation possibles	Inconnue

Structure cristalline	
a	6.61 Å
b	6.61 Å
c	5.33 Å
α	90.00 °
β	90.00 °
γ	90.00 °
Volume	232.89 Å ³

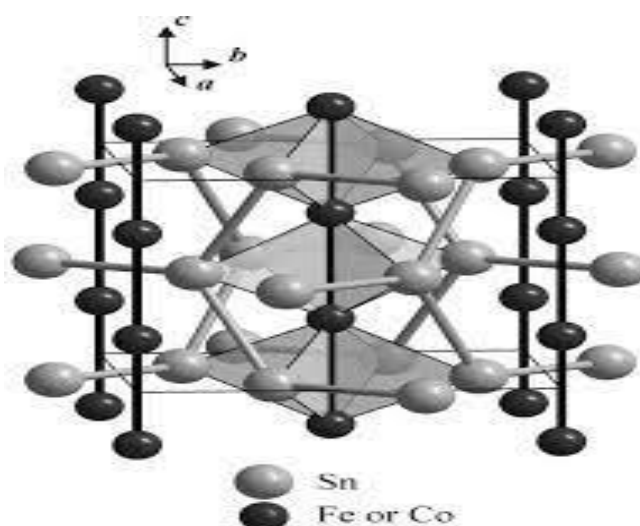


Figure I.17 :FeSn₂, tétragonal, I4/mcm, a = 6,533(1) Å, c = 5,320(2) Å, V = 227,1 Å³, Z = 4, [29]

II.2. Description du diagramme du système binaire FeX_2

II.2.1. FeSb_2

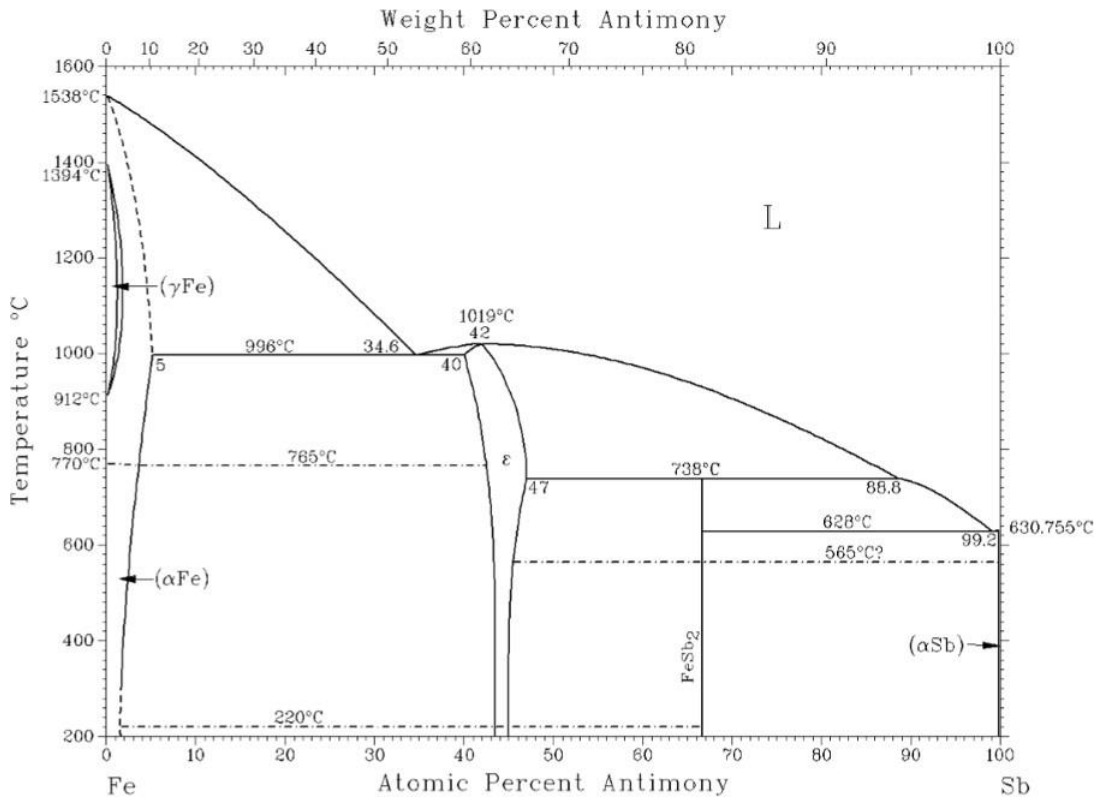


Figure I.18 : Diagramme de phase Fe-Sb [30]

Le diagramme de phase fer-antimoine montre deux phases intermétalliques : ϵ -FeSb et FeSb_2 . La phase hexagonale de type NiAs ϵ est caractérisée par une large gamme d'homogénéité entre environ 40 et 47 at.% d'antimoine et par un point de fusion congruent. La phase de type orthorhombique FeSb_2 est un composé stœchiométrique et se décompose péritectiquement en ϵ -FeSb et un liquide riche en antimoine. Il existe deux solutions solides terminales d'antimoine dans le fer : une dans le fer α et la seconde dans le fer γ formant une boucle γ . En revanche, le fer ne montre aucune solubilité évidente dans l'antimoine solide [30].

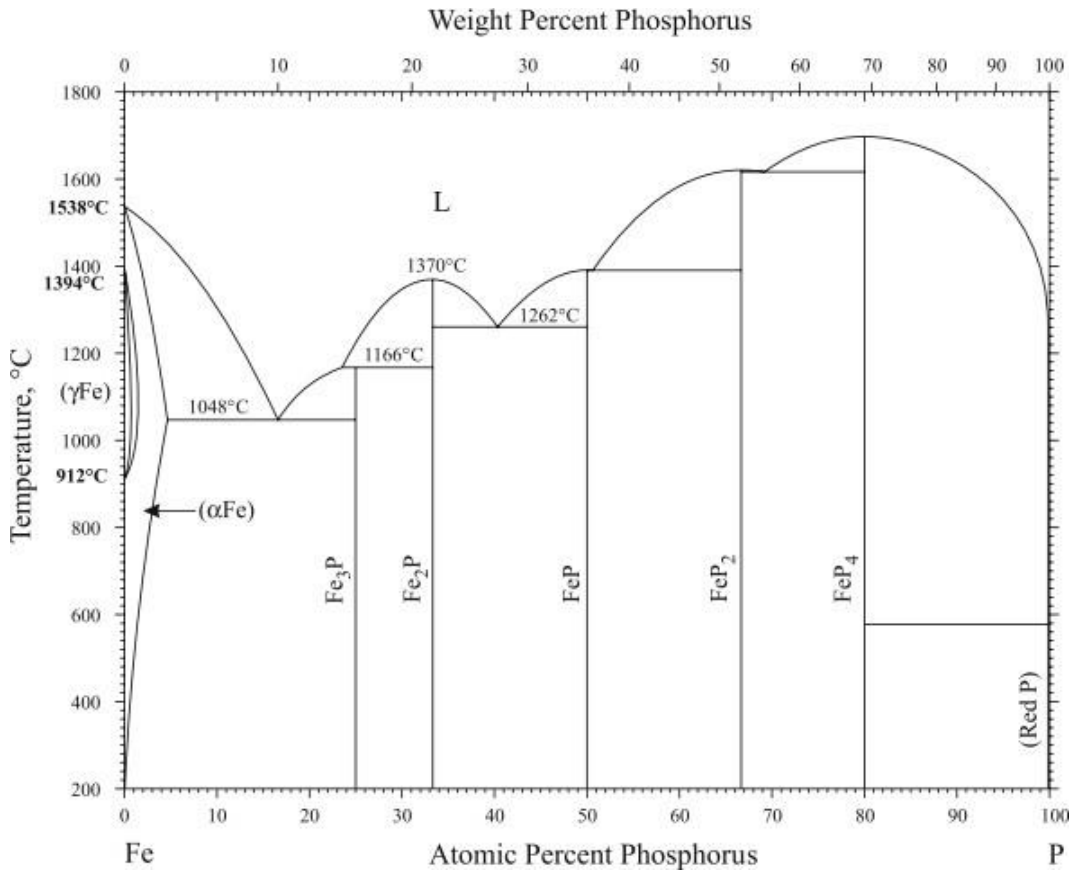
II.2.2. FeP₂

Figure I.19 : Diagramme de phase Fe-P [31]

Le diagramme comprend quatre composés définis (Fe₃P, FeP, FeP₂ et FeP₄) ainsi qu'une phase Fe₂P. La solubilité maximale de phosphore dans le fer alfa est de 6% à la température d'eutectique L → (α Fe) + Fe₃P à 1048°C et de 0,56% dans le γ-fer à 1150°C. Le composé plus riche en fer, Fe₃P, est à fusion non congruente. Il se décompose en Fe₂P et en liquide avec une teneur en phosphore de 24%. La phase Fe₂P est à fusion congruente. Elle présente un domaine d'homogénéité compris entre 33.3-33.5% en phosphore à 200°C qui s'étend plus largement du côté riche en phosphore pour une température de 1262°C jusqu'à une limite de 34% en phosphore. Pour tous les composés riches en phosphore, à partir de FeP, la température de fusion ou de décomposition reste inconnue [31].

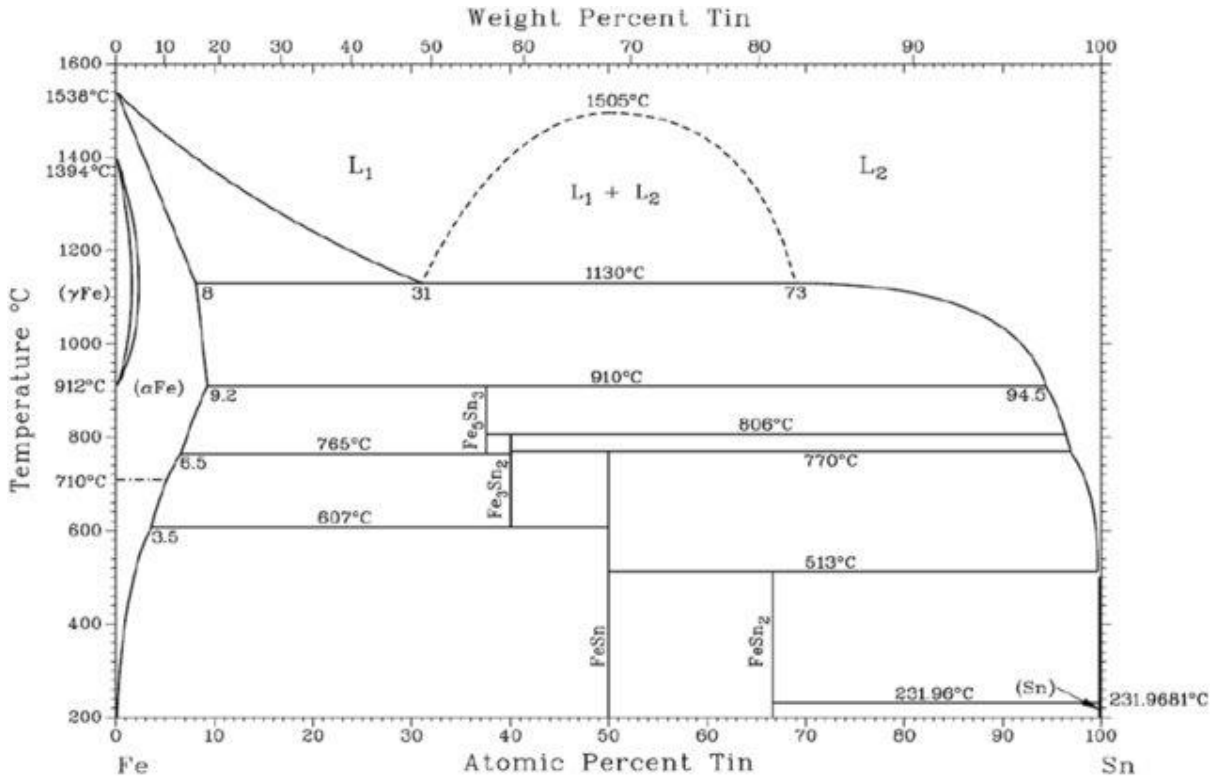
II.2.3. FeSn₂

Figure I.20 : Diagramme de phase Fe-Sn [32]

Plusieurs diagrammes de phase de composition Fe–Sn différents ont été trouvés avec six Fe–Composés intermétalliques de Sn : FeSn₂ , FeSn, Fe_{1.3} Sn, Fe₃Sn₂ , Fe₅Sn₃ et Fe₃Sn. Les paramètres de réseau de Fe_{1.3}Sn (également appelé γ-FeSn) et de Fe₅Sn₃sont identiques [32]. La plage de composition pour Fe₅Sn₃ de 37 à 37,5 at.% Sn, qui appartient à Fe₅Sn₃ et non à Fe_{1.3}Sn. Au total, les seuls composés intermétalliques du diagramme de phases fer-étain sont : FeSn₂ , FeSn, Fe₃Sn₂ , Fe₅Sn₃ et Fe₃Sn. Le diagramme de phase correspondant est illustré à la Fig. I.20

Le diagramme de phase fer-étain montre que Sn est soluble dans α-Fe à environ 8,6 at.% contrairement à Fe , qui est pratiquement insoluble dans β-Sn. Le broyage mécanique peut augmenter la solubilité de Sn dans α-Fe à 32,7 at.%.

Chapitre II : Techniques
d'élaboration et de
caractérisation de l'alliage FeX_2
($\text{X}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{P}$)

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Ce chapitre concerne la description du protocole expérimental choisi pour l'élaboration des composés FeX_2 ($X=Sb, P, Sn$) et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la bonne compréhension des phénomènes de changement des propriétés structurales, morphologique et mécaniques dues aux conditions d'élaboration.

II.1. Elaboration des échantillons

II.1.1 Caractéristiques des réactifs de départ

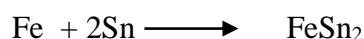
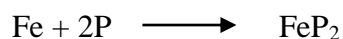
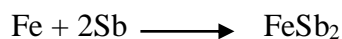
Les poudres de Fe, Sb, P, et Sn de pureté 99,8 %, ont été utilisées pour l'élaboration comme matière première. Les caractéristiques des poudres utilisées sont illustrées dans le tableau 1.

Elément	Taille des particules	Pureté%	Forme	Référence et caractéristiques
Fe	<45 μm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co.USA.
Sb	<45 μm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co.USA.
P	<45 μm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co.USA.
Sn	<45 μm	99.8	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co.USA.

Tableau II.3 : Caractéristiques des poudres de départ.

II.1.2 Pesée des poudres

La masse de chaque échantillon du composé FeX_2 ($\text{X}=\text{Sb}, \text{P}, \text{Sn}$) a été prise pour 5 g de mélange homogène de poudres de Fer et respectivement de l'Antimoine, du Phosphore, et de l'Etain. Selon la stœchiométrie suivante :



La pesée des poudres a été effectuée selon la stœchiométrie précédente avec une précision de 10^{-4}g en utilisant une balance électronique de type OHAUS traveler (figure II.1).



Figure II.1 : balance OHAUS traveler

II.1.3 Mélange-Broyage

Les poudres ont été broyées et homogénéisées en utilisant un broyeur vibratoire avec un mouvement de vibration à haute fréquence. Son principe consiste à agiter la charge selon trois directions perpendiculaires. Cette opération est effectuée en alternance 30 minutes de broyage.

II.1.4 La mise en forme

La compression de poudre favorise le contact des particules, diminue la porosité, donne une bonne tenue mécanique au produit avant frittage et conditionne les caractéristiques du produit final. La technique, effectuée au moyen d'une méthode de pressage, est compactage uni-axial. Dans notre cas, les poudres de quantité 5g sont compactées uniaxialement à froid dans une presse de marque Specac Pastilleuse de laboratoire GS25011. Sa capacité maximale est de 25 tonnes. La compaction et la mise en forme des échantillons secs s'effectuent d'abord en plaçant la poudre dans une matrice de forme cylindrique (figure II. 2) puis en exerçant pendant cinq minutes un effort de 10 tonnes sur le poinçon supérieur. Les échantillons obtenus sont des pastilles cylindriques de 20mm de diamètre et d'environ 2mm de hauteur (Fig. III. 3).



Figure II. 2: Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles



Figure II. 3: Pastilles cylindriques après pressage uniaxial : (a) FeSb_2 ; (b) FeP_2 ; (c) FeSn_2 .

II.1.5 Frittage

Le frittage permet de transformer la poudre compactée en une masse solide dense ou poreuse et cohérente sous l'action de la chaleur. Il est largement utilisé pour améliorer la qualité de la poudre compactée. Ce traitement présente l'étape essentielle du processus d'élaboration des composés intermétalliques et se fait en trois (03) étapes : une montée de température à une vitesse de chauffage, suivie d'un temps de maintien puis un refroidissement lent dans le four. Les pastilles réalisées ont été frittées dans un four à moufle haute température de type Nabertherm Modèle : HTC 14/03 (Figure II.4), les températures de frittage choisies sont respectivement: 700 °C pour FeSb_2 , 750 °C pour FeP_2 et 500 °C pour FeSn_2 pendant une (01) heure avec une vitesse de montée en température de 10°C/min (Figure II.5). Les pastilles frittées sont montrées sur la figure II.6.



Figure II. 4 : Four de frittage

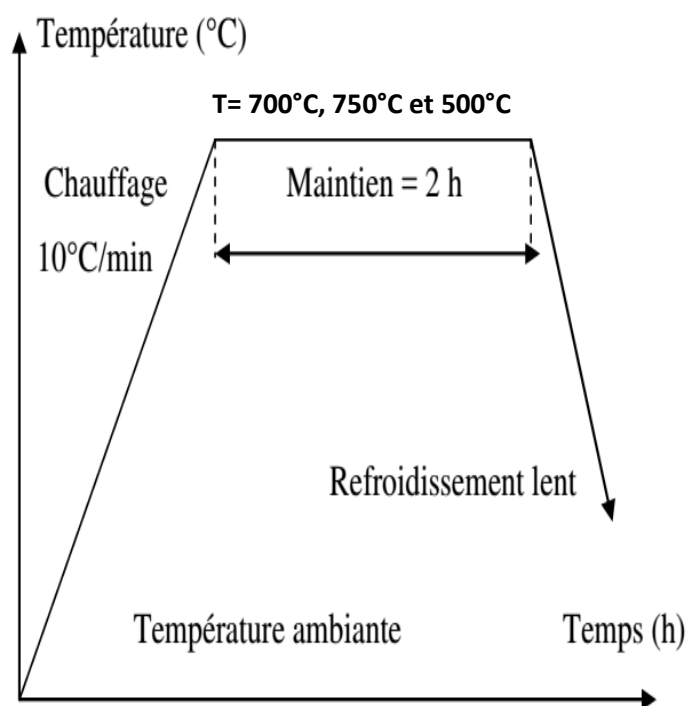


Figure II. 5 : Cycle de traitement de frittage des pastilles



Figure II. 6 : pastilles frittées à différents températures (a) 700°C (b) 750°C et (c) 500°C

II.1.6 Polissage

Le polissage consiste à frotter la surface à examiner sur des papiers abrasifs de carbure de silicium jusqu'à l'obtention d'une surface dénuée de rayures visibles à l'œil nu. L'échantillon doit être tourné toutes les minutes de 90° par rapport à la position précédente. Le papier est disposé sur un disque tournant d'une polisseuse arrosé à l'eau afin de limiter l'usure du papier et éviter l'échauffement de l'échantillon.

Cette opération est effectuée par Polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min (figure II.7).



Figure II. 7: polissage MECAPOL P 230

II. 2 Techniques de caractérisation des échantillons

Pour une meilleure caractérisation structurale de nos échantillons frittés, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX).

II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, celles utilisées en diffraction cristalline ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière cristallisée.[33]

L'enregistrement des spectres, d'intensité I diffractées en fonction de 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de type (BRUKER - éco type D8 ADVANCE) (figure 12) opérant en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes:

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

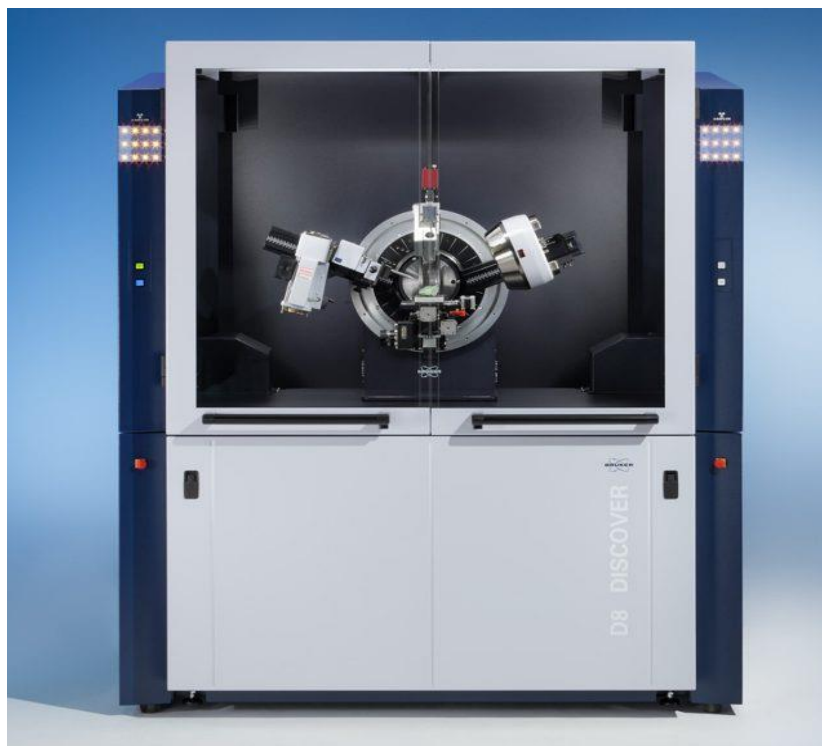


Figure II.8 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.

II. 2.1.1 Principe de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. Cette technique permet de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. La DRX consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ ; ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté, matérialisé par la figure II.9.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [34] :

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

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

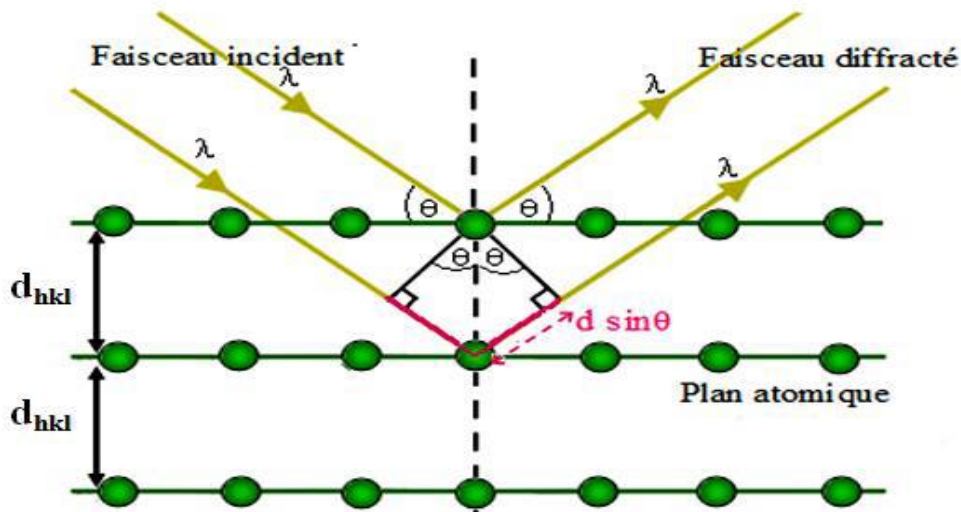


Figure II.9 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline

II.2.1.2 Calcul des paramètres cristallins

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante[35]:

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

Où

a : est le paramètre de maille.

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

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

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

II.2.1.3 Calcul de la taille des grains

P. Scherrer est le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [36]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules [37,38].

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de l'intensité maximale et en utilisant, en première approximation, la formule de Scherrer qui s'écrit [39]:

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

D:taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

β : est la largeur à mi-hauteur.

La figure II.10 propose un exemple de pic de diffraction X.

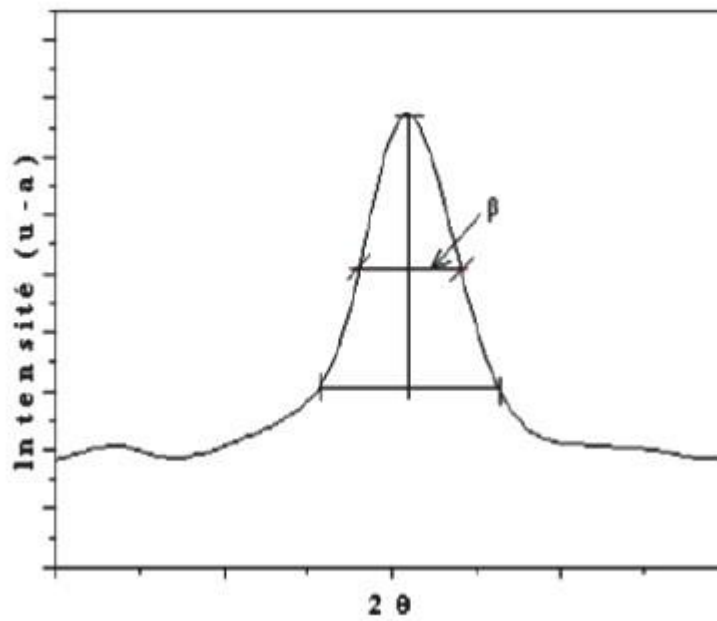
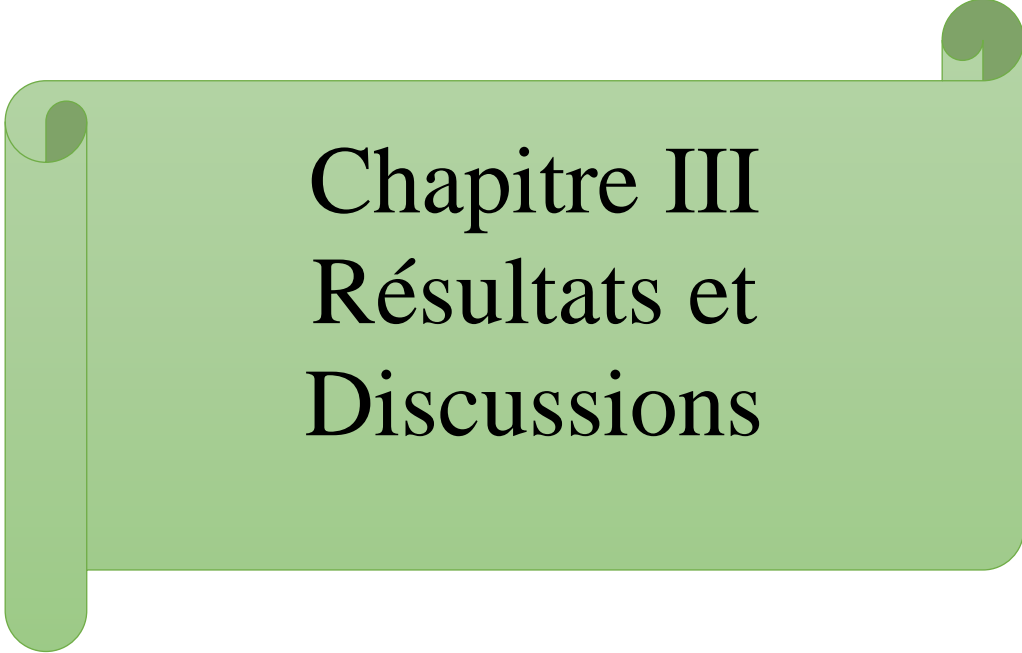


Figure. II.10 : Illustration d'un pic de DRX.

II.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des échantillons massifs du composé FeX_2 ($X=\text{Sb, P, Sn}$) ainsi les différents procédés utilisés pour la caractérisation structurale, et microstructurale de nos échantillons.

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



**Chapitre III
Résultats et
Discussions**

Résultats et Discussions

Introduction

Ce chapitre, est consacré à l'étude de l'évolution structurale et microstructurale des alliages FeX_2 (P, Sn, Sb) élaborés par frittage. Les différentes phases formées ont été analysées par DRX à l'aide du programme **MAUD** qui est basé sur la méthode de Rietveld.

III.1. Analyse structurale et microstructurale

III.1.1 Evolutions des spectres des rayons X

Les figures III.1, III.2 et III.3 présentent les résultats d'analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les échantillons de produits obtenus par frittage. Les trois spectres montrent la coexistence des phases FeP_2 , FeSb_2 et FeSn_2 avec aussi les éléments purs concernant les phases P, Sb et Sn. L'indexation des pics de diffractions a été faite à l'aide du logiciel **X'Pert HighScore Plus** qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

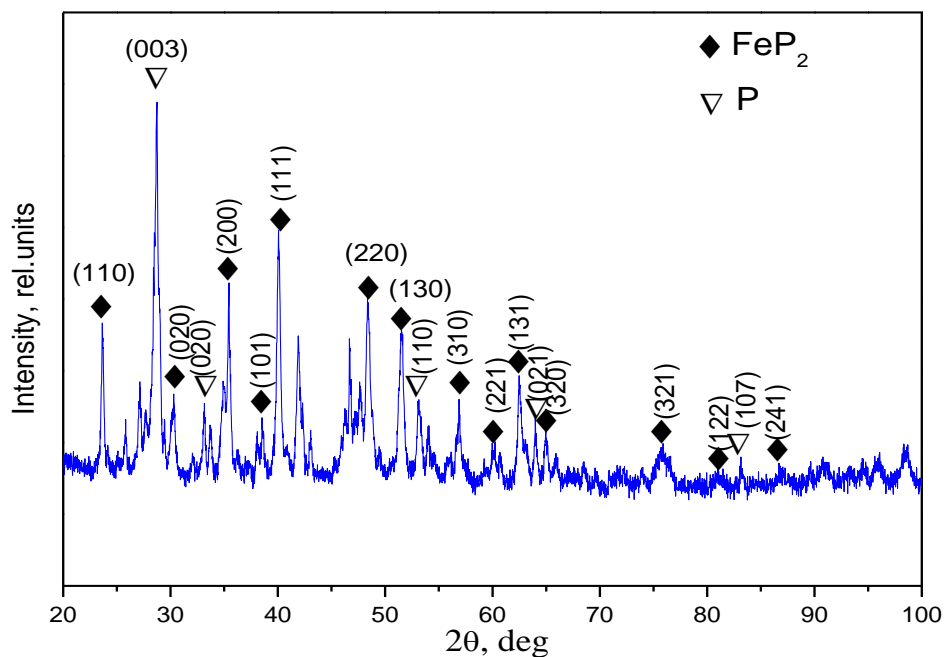


Figure III. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-P synthétisé par frittage

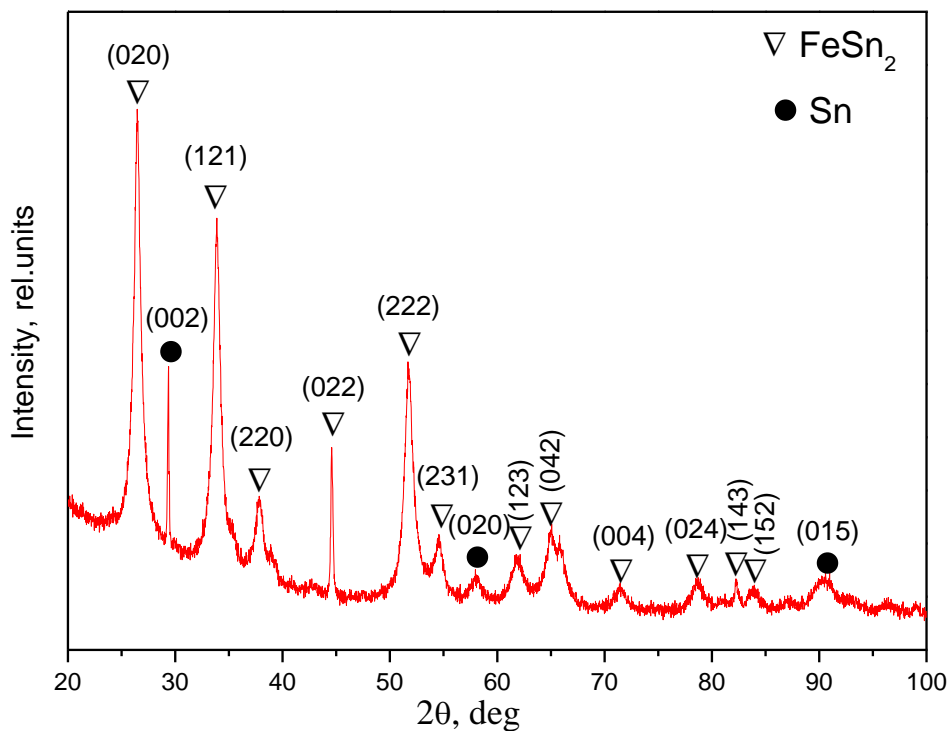


Figure III. 2 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-Sn synthétisé par frittage

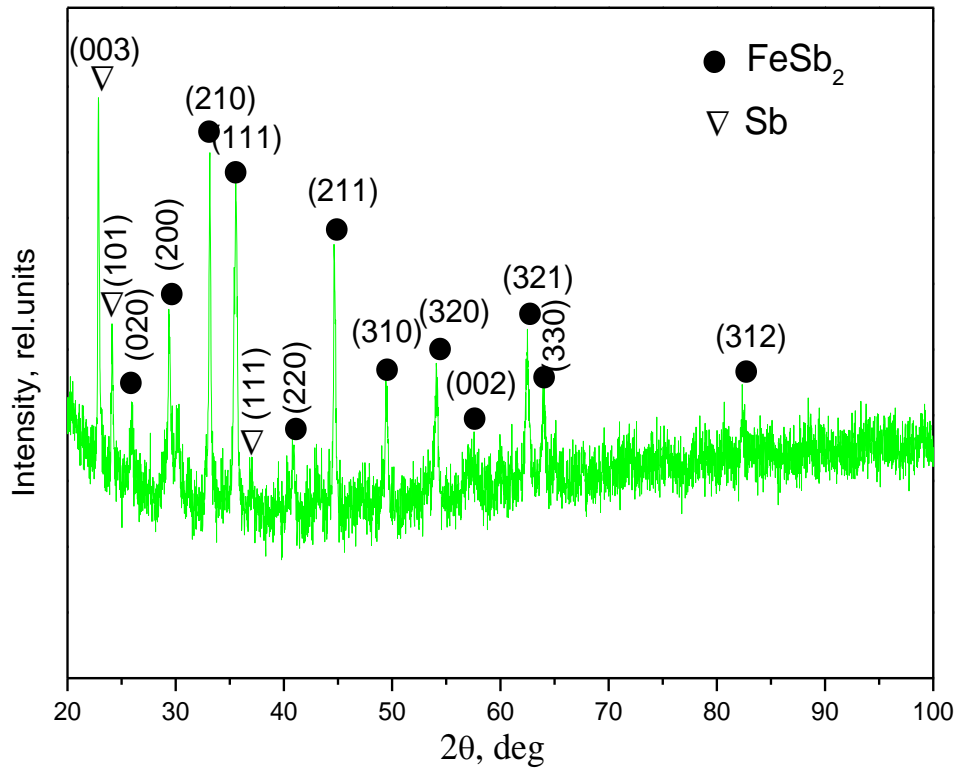


Figure III. 3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-Sb synthétisé par frittage

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X des figures III.1, III.2 et III.3, on remarque clairement qu'aucun pic relatif à Fe n'a été détecté, ceci montre une grande réaction à l'état solide entre les éléments des alliages transformés entièrement, et génère la formation des phases FeP_2 , FeSb_2 et FeSn_2 ou d'une autre manière on peut dire que la quantité de Fe avec les quantités de P, Sb et Sn ont été entièrement consommées.

Il est observé sur les figures III.1, III.2 et III.3 que les pics prédominants appartiennent aux phases FeP_2 , FeSb_2 et FeSn_2 par rapport aux phases P, Sb et Sn de chaque alliage Fe-P, Fe-Sb et Fe-Sn respectivement. La prédominance des phases FeP_2 , FeSb_2 et FeSn_2 s'explique par l'amélioration de la cristallinité des phases, c'est-à-dire meilleure stabilité de phase.

Enfin, ces résultats sont en parfait accord avec les diagrammes des phases des systèmes binaires Fe-P, Fe-Sb et Fe-Sn qui ne présentent aucune variation des phases.

III.1.2. Affinement des spectres de diffraction X

Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel **MAUD** (Material Analysis Using Diffraction) (version 2.22) [40], basé sur la méthode de Rietveld [41], pour affiner les paramètres structuraux et microstructuraux de poudres nanostructurées. Les profils de lignes observés sont ajustés avec une fonction pseudo-Voigt exprimée par une somme pondérée de Fonctions gaussiennes (G) et lorentziennes (L) :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta) G(2\theta, H_G) \quad (\text{II.1})$$

où L et G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Ces composantes peuvent être directement liées aux paramètres microstructuraux moyens du matériau étudié. La taille des cristallites est inversement proportionnelle à l'élargissement total du pic de Bragg, β_L , et est donnée par la formule de Scherrer :

$$\langle D \rangle = K \frac{\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

où K représente le facteur de forme qui varie avec la forme du cristal, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, θ est l'angle de Bragg et β_L est la largeur du pic à mi-chemin entre le fond continu et sommet du pic exprimés en radians.

Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les diagrammes de diffraction comme la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, etc.). L'effet des micro-contraintes se traduit par une distribution des distances interréticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette distribution entraîne un élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan\theta \quad (\text{II.3})$$

où $\sigma = \frac{\Delta d}{d}$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La déformation moyenne est donnée par la formule suivante :

$$\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (\text{II.4})$$

Avec β_G est la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction (hkl).

Les Figures III.4, III.5 *et* III.6 montrent les diffractogrammes obtenus par le logiciel MAUD des alliages Fe-P, Fe-Sb *et* Fe-Sn synthétisés par frittage, les diagrammes de diffraction expérimentales (trait pointillé bleu), simulé (trait plein noir) ainsi que les différences sont illustrées sur ces figures ci-dessous.

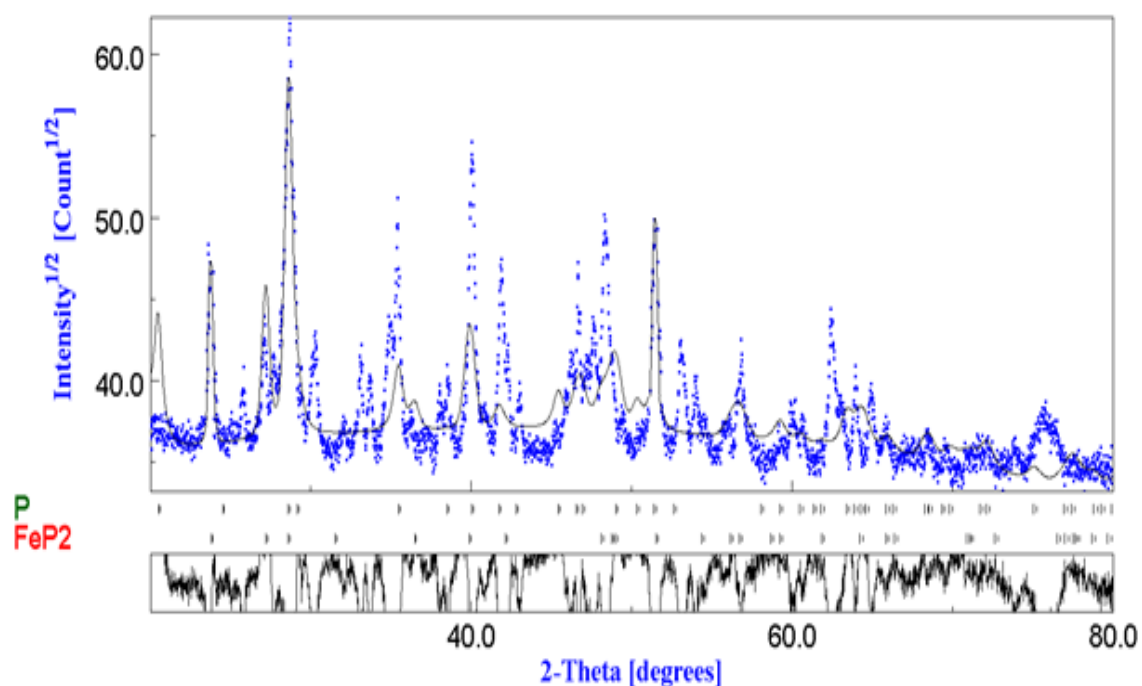


Figure III. 4 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-P synthétisé par frittage

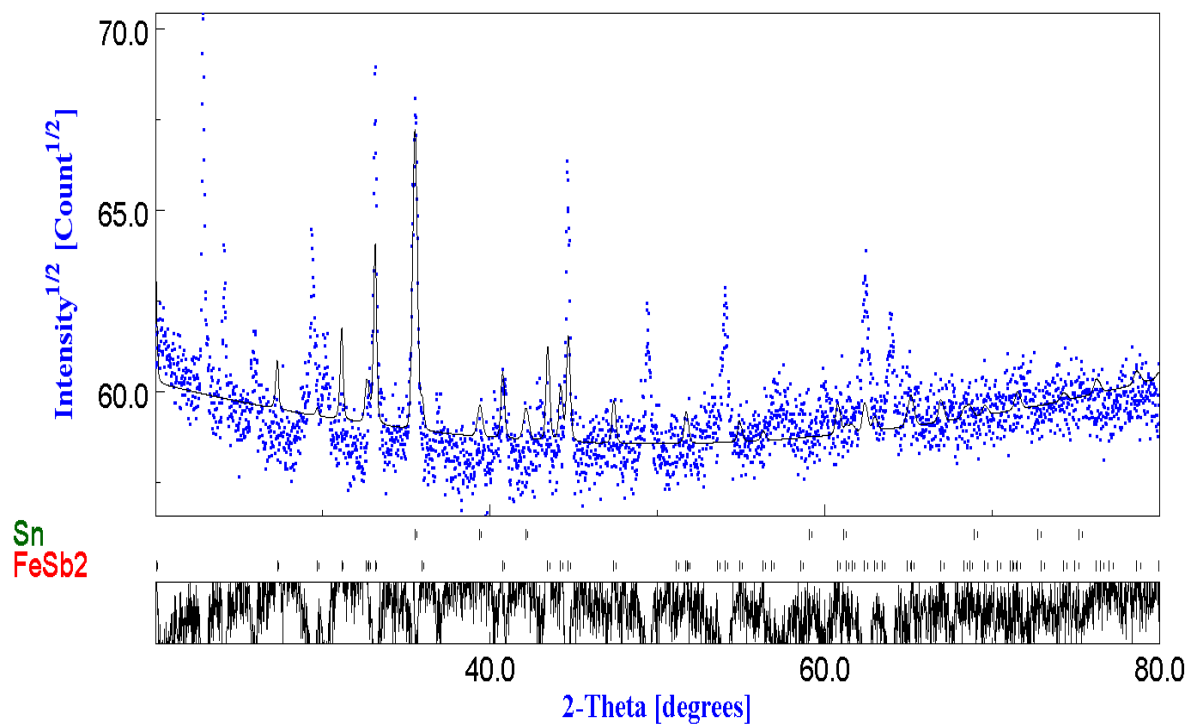


Figure III. 5 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-Sb synthétisé par frittage

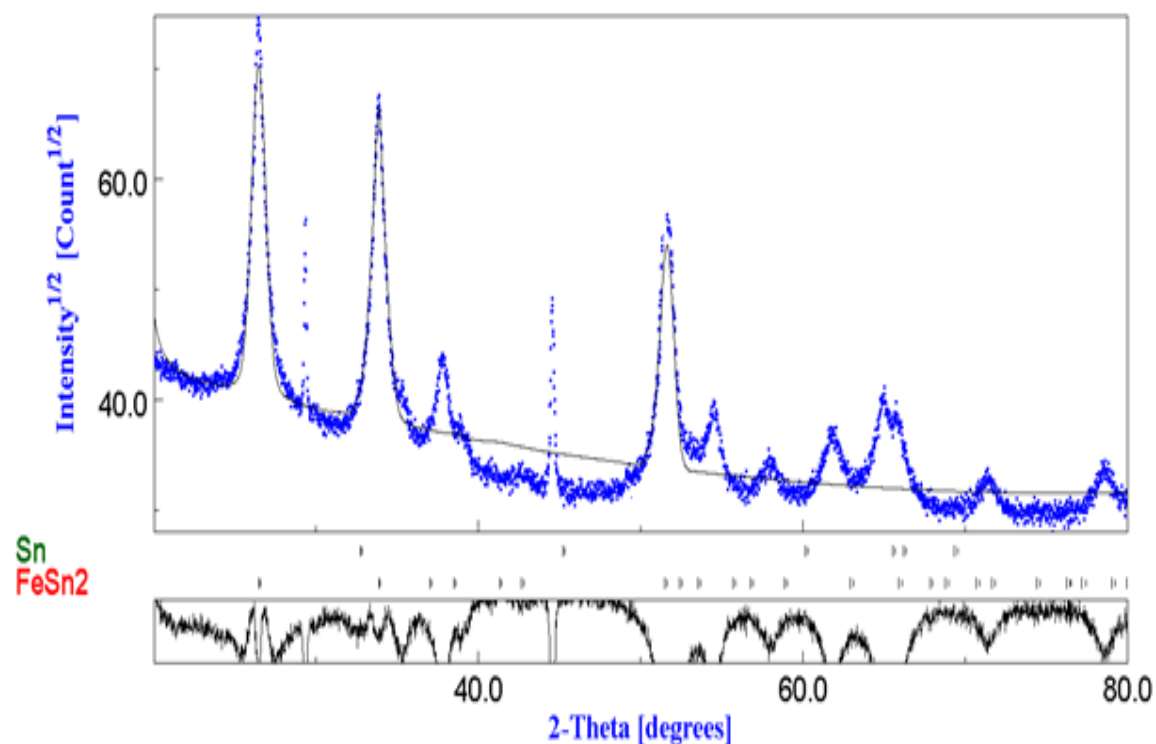


Figure III. 6 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-Sn synthétisé par frittage

III.1.3. Variations de la taille moyenne des cristallites

Dans le tableau III.1 sont représentés les valeurs des paramètres cristallins des phases FeSn₂, FeSb₂ et FeP₂.

Tableau III.1. Paramètres cristallins des phases FeSn₂, FeSb₂ et FeP₂.

Phase	Paramètre cristallin		
	a(nm)	b(nm)	c(nm)
FeSn ₂	0,6789	0,6789	0,5241
FeSb ₂	0,6050	0,6528	0,3022
FeP ₂	0,4973	0,5956	0,2724

On remarque sur le tableau que les valeurs des paramètres cristallins de la phase FeSn₂ (a = b et c) sont plus grandes que celles des phases FeSb₂ et FeP₂.

III.1.4. Variation de la taille des grains $\langle D \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$

Il est important de souligner que l'affinement Rietveld nous a permis d'estimer la variation de la taille des grains $\langle D \rangle$ et les microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des phases FeSn₂, FeSb₂ et FeP₂ (tableau III.2). Avec le changement des phases FeSn₂, FeSb₂ et FeP₂, les tailles des grains sont à l'échelle nanométrique (inférieure à 100nm).

Tableau III.2. Evolution de la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ (nm) et la microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) des phases FeSn₂, FeSb₂ et FeP₂.

Phase	Taille des grains $\langle D \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	
	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)
FeSn ₂	49,85	0,012
FeSb ₂	49,99	0,020
FeP ₂	70,15	0,065

La Figure III.7 montre la variation de la taille des grains $\langle D \rangle$ et les microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des phases FeSn_2 , FeSb_2 et FeP_2 .

La taille des grains augmente légèrement de la phase FeSn_2 (49,85nm) vers la phase FeSb_2 (49,99nm) par contre elle augmente rapidement par rapport de la phase FeP_2 (70,15nm). De plus on constate que les microdéformations varient de la même façon que la taille des grains, légère augmentation et augmentation rapide.

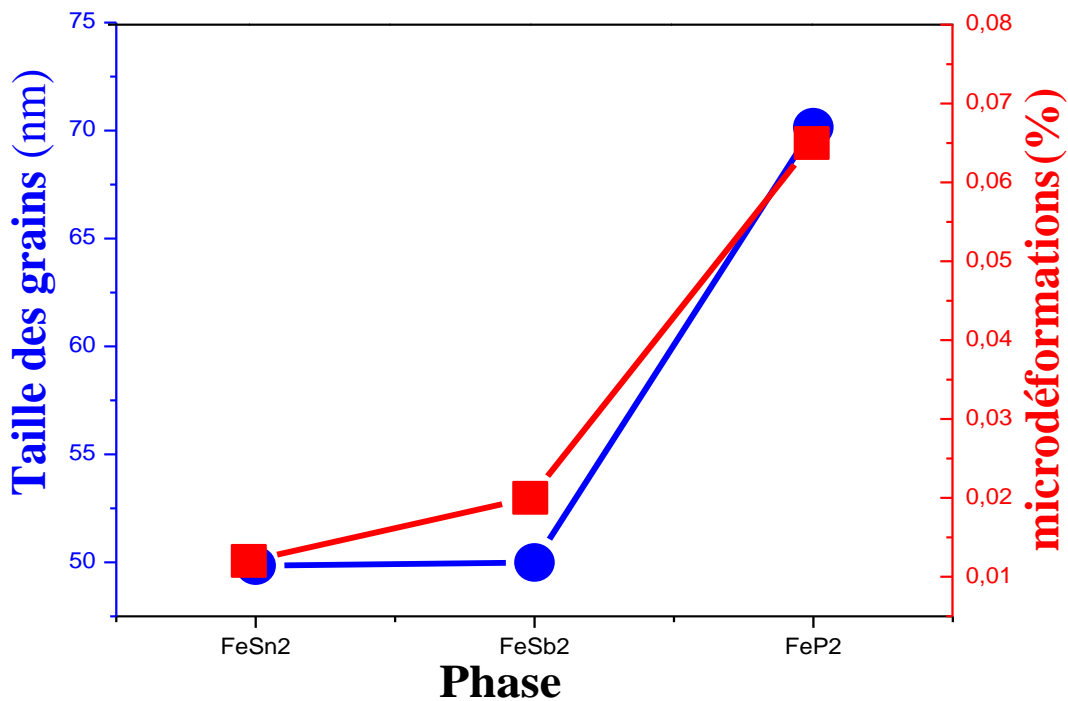
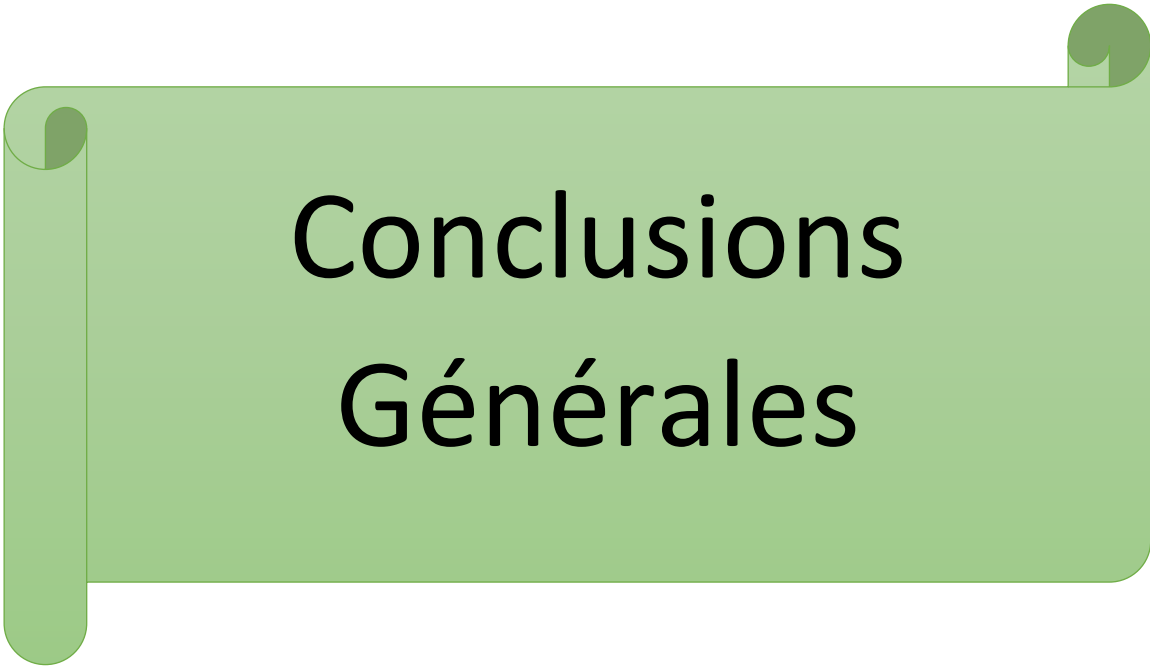


Figure III. 7 : Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) des phases FeSn_2 , FeSb_2 et FeP_2 synthétisé par frittage

III.2. Conclusion du chapitre

L'élaboration des alliages FeX_2 (P, Sn, Sb) a été réalisée avec succès, à l'aide de la technique de frittage. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld. Les trois spectres montrent la coexistence des phases FeP_2 , FeSb_2 et FeSn_2 avec aussi les éléments purs concernant les phases P, Sb et Sn respectivement.



Conclusions Générales

- Les techniques de broyage, de compression, et de frittage utilisées à partir de poudres de Fe et de Sb, Sn, et P nous ont permis l'élaboration d'échantillons sous forme de pastilles cohérentes, cylindriques de 20mm de diamètre et d'environ 2mm de hauteur, de composition nominale Fe-33.33% atm. X (Sb, Sn, P)
- Les pastilles réalisées ont été frittées dans un four à moufle haute température. Les températures de frittage choisies sont respectivement: 700 °C pour FeSb₂, 750 °C pour FeP₂ et 500 °C pour FeSn₂, pendant une (01) heure avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.
- la caractérisation structurale, et microstructurale de nos échantillons a été faite par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld
- L'analyse structurale par Rayons X des échantillons frittés à 700 °C pour FeSb₂, 750 °C pour FeP₂ et 500 °C pour FeSn₂, nous a permis d'identifier les phases : , FeSb₂, FeP₂ et FeSn₂ et la dissolution entière de Fe dans la matrice.
- Les trois spectres de DRX montrent la coexistence des phases FeP₂, FeSb₂ et FeSn₂ avec aussi les éléments purs concernant les phases P, Sb et Sn respectivement.
- Les résultats de DRX montrent que les pics prédominant appartiennent aux phases FeP₂, FeSb₂ et FeSn₂ par rapport aux phases P, Sb et Sn de chaque alliage Fe-P, Fe-Sb et Fe-Sn respectivement. La prédominance des phases FeP₂, FeSb₂ et FeSn₂ s'explique par l'amélioration de la cristallinité des phases, c'est-à-dire meilleure stabilité de phase.
- Les résultats de DRX sont en parfait accord avec les diagrammes des phases des systèmes binaires Fe-P, Fe-Sb et Fe-Sn qui ne présentent aucune variation de phases.

- L'affinement Rietveld nous a permis d'estimer la variation de la taille des grains $\langle D \rangle$ et les microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des phases FeSn_2 , FeSb_2 et FeP_2 . Nous remarquons qu'avec le changement des phases FeSn_2 , FeSb_2 et FeP_2 , les tailles des grains sont à l'échelle nanométrique (inférieure à 100nm).
- La taille des grains augmente légèrement de la phase FeSn_2 (49,85nm) vers la phase FeSb_2 (49,99nm) par contre elle augmente rapidement par rapport à la phase FeP_2 (70,15nm). Le constat est le même pour les microdéformations : légère augmentation et augmentation rapide.



Références Bibliographiques

Références

- [1] Thèse de Doctorat de L'Institut polytechnique de Grenoble « Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète » Luis Rafael OLMOS NAVARRETE, Février - 2009
- [2] Lahcene. Mebarki. Contribution à l'étude de précipitation du carbure dans les aciers fortement alliés (frittée) Thèse 2014.
- [3] [German_R.M.1978] German R.M., "Surface area reduction kinetics during intermediate stage sintering", Journal of American Society, Vol. 61, pp. 272-274, 1978.
- [4] [German_R.G.1997] "Powder metallurgy science", second edition, R. M. German, Metal Powders Industries Federation, 1997.
- [5] [Thümmeler_F.1993] "Introduction to Powder Metallurgy", Thümmeler F. et Oberacker R., Jenkins I. et Wood J.V., Ed. Institute of Materials 1993.
- [6] Damien Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain, thèse doctorat, université Bordeaux1, septembre 2001, p.9
- [7] Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologies céramiques. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [8] L. Gion, Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs, « Extrait de l'industrie céramique », France, p : 159-163 (1969)
- [9] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303
- [10] Antoine MALINGE, étude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique application à l'élaboration de fibres. Thèse soutenue à Bordeaux 1, 2011.
- [11] R. Yazami, Ph. Touzain, J. Power Sources 9 (1983) 365
- [12] German R.M. Sintering theory and practice. John Wiley and sons, New-York, 1996.
- [13] Bernache-Assolant, Les mécanismes de densification en phase solide, in chimie-physique du frittage. 1993, Hermès:Paris, p. 165-222.
- [14] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochim. Acta 45 (1999) 31
- [15] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A679.
- [16] German, R.M. Sintering theory and practice. Wiley-interscience publication, ed. John Wiley et sons. 1996, New York.
- [17] J.P. Bonnet, D. Bernache-Assolant, Techniques de l'Ingénieur, AF 6620, 2005.
- [18] J. L. Charmant, Les Céramiques Thermomécanique, presses du CNRS, p : 18-22 France (1989).
- [19] Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologies céramiques. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [20] Thomazic, A., 2010. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres. Mécanismes de frittage de biomatériaux. Institut Polytechnique de Grenoble,
- [21] Coble R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp., 787-792, 1961.
- [22] Ashby M.F., "A first report on sintering diagrams", Acta Metallurgica, Vol. 22, pp. 275-289, 1974.
- [23] "Sintering theory and practice", R. M. German, Ed. John Wiley and Sons, 1996.
- [24] Dahl, E. (1969). Structure cristalline raffinée de Pt P2 et Fe P2. Acta Chemica Scandinavica (1-27, 1973-42, 1988), 23.
- [25] High-Pressure and High-Temperature *in situ* X-Ray Diffraction Study of FeP2 up to 70 GPa *CHIN. PHYS. LETT. Vol. 29, No. 2 (2012) 026102
- [26] FeSb2 Crystal Structure
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1008518

- [27] Study for material analogs of FeSb₂: material design for thermoelectric materials Chang-Jong Kang and Gabriel Kotliar [28] “Sintering theory and practice”, R. M. German, Ed. John Wiley and Sons, 1996. Physical Review Materials · March 2018
- [28] Structure cristalline FeSn₂https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0251536sd_0251536 (Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, © 2016)
- [29] Crystal structures of iron distannide, FeSn₂, and cobalt distannide, CoSn₂ Marc Armbrüster, Marcus Schmidt, Raul Cardoso-Gil, Horst Borrmann and Yuri Grin. Kristallogr. NCS 222 (2007) 83-84 / DOI 10.1524/ncrs.2007.0033
- [30] A thermodynamic assessment of the iron-antimony system, B. Pei, B. Bjorkman, B. Sundman, B. Jansson, *CALPHAD*, **19** (1995) 1-15.
- [31] Fichier:Fe-P-phase-diagram-IIIG-IIAB-meteorites.svg .Wikipedia The free Encyclopedia
- [32] Removal of Residual Element Tin in the Ferrous Metallurgy Process: A Review Xiang Zhang, Guojun Ma , Mengke Liu and Zhi Li . Metals 2019, 9, 834; doi:10.3390/met9080834
- [33] Y. Chen, R. Le Hazif and G. Martin, Sol. Stat. Pheno., 23 (1992) 271.
- [34] Pierre Gravereau “Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres”, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [35].Suryanarayanan, R., & Mitchell, A. G. (1985). Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. International journal of pharmaceutics, 24(1), 1-17.
- [36].Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements Journal of Applied Crystallography, 15(4), 430-438.
- [37].Novikov, V. (2002). Concise dictionary of materials science:structure and characterization of polycrystalline materials. CRC Press.
- [38].Hauk, V. (Ed.). (1997). Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment. Elsevier.
- [39].Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (pp. 387-409). Springer Berlin Heidelberg.
- [40] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletter (IUCr), No.24, 2000.
- [41] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, 2, 65,1969.