

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

Sujet de mémoire

*Elaboration et Caractérisation d'un Alliage Binaire à base
de Fer-Magnésium*

Présenté par :

Melle. Hamdi Amina

Dirigé par :

Dr. Adjmi Samah

Membres de Jury de la soutenance :

Pr. Khiari Saidi

Président

Professeur

UCBET

Dr. Adjmi Samah

Rapporteur

MCA

UCBET

Dr. Debboub Salima

Examineur

MCB

UCBET

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant miséricordieux, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour terminer ce modeste mémoire de fin d'études.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche de Physico-Chimie des Matériaux de l'Université Chadli Bendjedid d'El-Tarf sous la supervision de Dr. Adjmi Samah, je tiens à la remercier d'avoir porté le fardeau de cette supervision, et à lui exprimer ma gratitude pour sa contribution à ma formation, le suivi de ma thèse, la patience dont elle fait preuve, ses conseils, son point de vue pratique et son soutien durant ces années. Et sa compétence scientifique est en grande partie responsable de la réalisation de ces travaux.

On remercie aussi Dr. Hafs Ali, Mme. Sabah Baara, Mr. Rabeh Laidi et Mme. Saida Boukeffa de l'Université El-Tarf pour leur aide.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury: Pr. Khiari Saidi et Dr. Debboub Salima pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire de fin d'étude en acceptant d'être membre de jury, évaluer et de l'enrichir par leurs propositions.

Je remercie vivement tout le personnel et les enseignants du Département physique

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je tiens particulièrement à dédicé ce modeste de fin d'étude :

A ma grande mère-Fatima- qui a été mon guide et ma lumière avec ses prières (paix à son âme).

Aux visages brillants et aux cœurs chaleureux, à la source de la tendresse et à la maison de la sécurité, sans eux, je n'aurais pas atteint cet endroit, à mon cher père et à ma chère mère, que Dieu les garde. Je les remercie pour leurs encouragements et leur grand soutien. Je leur souhaite une longue vie pleine de bonheur et de santé.

A mes chères sœurs : Riane et Khaoula

A mon cher petit frère Mehdi Belaïd

A toute personne chère à mon cœur, à ma famille

Hamdi et Gacem.

A mes professeurs du primaire au supérieur

Atouts mes collègues d'étude, chacun en son nom, merci à tous

Amina

Résumé

L'alliage $Fe_{90}Mg_{10}$ a été préparée à partir d'un mélange de poudres par broyage mécanique à haute énergie. Le but de travail est de voir l'effet de temps de broyage ($t = 3, 6, 12$ et $25h$) sur la structure cristalline et la microstructure des poudres broyées. La caractérisation se fait par la diffraction des rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. L'affinement des spectres DRX a révélé la formation complète de la solution solide α Fe(Mg). Cet affinement a montré que le paramètre cristallin augmente alors que la taille moyenne des grains diminue lorsque le temps de broyage augmente.

Mots clés : Poudres nanostructurées $Fe_{90}Mg_{10}$; Structure ; Microstructure ; DRX ; Rietveld.

Abstract

The alloy $Fe_{90}Mg_{10}$ were prepared from a mixture of powders by high energy mechanical milling. The effect of milling time ($t = 0, 3, 6, 12$ and $25h$) on the crystalline structure and the properties microstructure of the milled powders were investigated by X-ray diffraction by using the MAUD program which is based on the Rietveld method. The refinement of XRD spectra revealed the complete formation of bcc α Fe(Mg) solid solution after 12 h of milling time. With increasing the milling time, the lattice parameter increases and the grains size decreases.

Keywords : $Fe_{90}Mg_{10}$ nanostructured powder ; Structure ; Microstructure ; DRX ; Rietveld.

المخلص

تم تحضير سبيكة $Fe_{90}Mg_{10}$ من خليط مسحوق عن طريق الطحن الميكانيكي عالي الطاقة. الهدف من العمل هو معرفة تأثير وقت الطحن بالأزمان $t = 0, 3, 6, 12$ و 25 ساعة على البنية البلورية وخصائص البنية المجهرية للمساحيق المطحونة بواسطة حيود الأشعة السينية باستخدام برنامج صقل هيكلية (MAUD) يعتمد على طريقة Rietveld. كشف أطياف الأشعة السينية عن التكوين الكامل للمحلول الصلب α Fe (Mg) إذ أظهر أن العامل البلوري يزداد بينما ينخفض متوسط حجم الحبيبات مع زيادة وقت الطحن.

الكلمات المفتاحية: مساحيق $Fe_{90}Mg_{10}$; البنية ; البنية المجهرية. حيود الأشعة السينية; Rietveld;

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Résumé

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Introduction 3

I.1 Les nanomatériaux 3

I.1.1. Classification des nanomatériaux 4

I.1.1.1. Les nanostructures de dimension 0 4

I.1.1.2. Les nanostructures de dimension 1 4

I.1.1.3. Les nanostructures de dimension 2 5

I.1.1.4. Les nanostructures de dimension 3 5

I.1.2. Domaine d'application des nanomatériaux 7

I.2. Fabrication des nanomatériaux 8

I.2.1. Mécanosynthèse 9

I.2.2. Historique 0

I.2.3. Mécanisme physique de la mécanosynthèse 10

I.2.4. Paramètres de broyage 10

I.2.4.1. L'énergie du broyeur 10

I.2.4.2. Le rapport masse bille/masse poudre..... 11

I.2.4.3. Le degré de remplissage (billes+ jarre) 11

I.2.4.4. Temps de broyage.....	11
I.2.4.5. Broyage continu ou séquentiel	11
I.2.4.6. L’atmosphère de broyage	11
I.2.4.7. La température de broyage	12
I.2.4.8. La contamination	12
I.2.5. Nature des poudres	12
I.2.6. Différents types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse	13
I.2.6.1. Broyeur attriteur	13
I.2.6.2. Broyeur vibratoire.....	14
I.2.6.3. Broyeur planétaire	15
I.2.7. Affinement de tailles des cristallites	15
I.3. Le Systèmes étudiés de l’alliage Fe-Mg	17
I.3 .1. Étude des différentes propriétés des systèmes étudiés	17
I.3.1.1. Fer métallique	17
I.3.1.2. Magnésium	17
I.3 .2.Diagramme de phase du système binaire Fe-Mg	17
I.4. Conclusion du chapitre	18

Chapitre II : Procédure expérimentale

Introduction	- 21 -
II. 1 : Elaboration des alliages Fe-Mg	- 21 -
II.1.1 : Préparation des échantillons	- 21 -
II. 1. 2 : Description de la boite à gants	- 22 -
II.1.3 : Élaboration des poudres par mécanosynthèse	- 22 -
II.1.3.1: Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM 400).....	- 23 -
II.1.3.2: Conditions d’élaboration de nos produits	- 24 -

II.2 : Caractérisation des poudres broyées	- 25-
II. 2. 1 : Analyse par diffraction des rayons X	- 25 -
II. 2. 1.1 : Principe de la technique	- 26 -
II. 2. 1.2 : Dispositif expérimental	- 28 -
II.2.1.3 : Calcul des paramètres cristallins	-28 -
II.2.1.4 : Calcul de la taille des grains.....	- 29 -
II.3 : Conclusion du chapitre	- 29 -

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction	- 31 -
III.1. Analyse structurale et microstructurale.....	- 31 -
III.1.1Evolutions des spectres des rayons X.....	- 31 -
III.1.2. Variations de la taille moyenne des cristallites	- 36 -
III.1.3. Etude microstructurales	- 37 -
III.2. Conclusion du chapitre.....	- 38 -
Conclusion et Perspectives.....	- 39 -
Références bibliographiques	- 40 -

Listes des figures

Figure	Titre	Page
Figure I. 1	Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau.	3
Figure I.2	Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.	4
Figure I.3	Les approches « bottom-up » et « top-down ».	6
Figure I.4	Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie	7
Figure I.5	Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.	10
Figure I.6	Broyeur attriteur : a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S	14
Figure I.7	Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000	14
Figure I.8	Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle	15
Figure I.9	Les différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires sous broyage.	16
Figure I.10	Diagramme de phases du système Fe-Mg	18
Figure II.1	Boite à gants	22
Figure II.2	Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.	23
Figure II.3	Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire	24

Figure II.4	Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage.	24
Figure. II.5	Diffraction des rayons X par une structure cristalline	26
Figure II.6	Diffraction des rayons X par une structure cristalline	27
Figure II.7	Configuration du goniomètre en mode θ - 2θ : a) goniomètre utilisé b) principe de fonctionnement	27
Figure. II.8	Illustration d'un pic de DRX.	29
Figure III. 1	Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du Fe ₉₀ Mg ₁₀ en fonction du temps de broyage.	32
Figure III. 2	Superposition de la réflexion de Bragg de l'intense (110) pour les différents temps de broyage	32
Figure III. 3	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre non broyée.	33
Figure III. 4	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 3 h.	34
Figure III. 5	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 6 h.	34
Figure III. 6	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 12 h.	35
Figure III. 7	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 25 h.	35
Figure III. 8	Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage.	36
Figure III. 9	Evolution de la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ (nm) et la microdéformation $\langle \sigma \rangle$ (%) de Fe ₉₀ Mg ₁₀ en fonction du temps de broyage.	38

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Domaines d'applications par type de nanomatériaux	8
Tableau I.2	Quelques caractéristiques Fe et Mg.	17
Tableau II.1	Paramètres de broyage d'alliage Fe ₉₀ Mg ₁₀	25

Introduction générale

Les nanomatériaux sont des matériaux qui possèdent au moins une dimension nanométrique (1 à 100 nm). Ils sont au cœur du développement scientifique et technologique moderne en raison de leurs applications potentielles dans divers secteurs tels que, la production et le stockage de l'énergie, les technologies de stockage de l'information et la réfrigération magnétique, etc. La réduction de la taille des grains d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier la plupart de ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et magnétiques.

La fabrication des nanomatériaux nécessite diverses techniques et conditions de préparation selon l'utilisation et la dimensionnalité. Les nanomatériaux se présentent sous forme de nanotubes, alliages nanocristallins, films minces, clusters, nanoparticules, etc. Parmi les techniques d'élaboration de ces matériaux, on cite les procédés chimiques (sol gel; citrate gel, etc.), les procédés physiques (sputtering, solidification rapide, électrodéposition, etc.), et les procédés mécaniques tel que le broyage mécanique haute énergie. Ce dernier est simple à mettre en œuvre et permet la préparation de poudres nanostructurées amorphes, cristallines, nanocomposites, intermétalliques, etc... De plus, il permet l'obtention de quantités importantes reproductibles d'alliages à moindre coûts.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par voie mécanique, plus précisément par mécanosynthèse ou par broyage mécanique à haute énergie, en utilisant un broyeur planétaire type Retsch PM 400. Cette méthode est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet la production des alliages nanostructurés à partir de poudres élémentaires de fer et de magnésium.

Notre travail sera présenté comme suit : d'abord dans le premier chapitre on va présenter une étude bibliographique sur les nanomatériaux et leur modes d'élaboration ; puis au deuxième chapitre, les conditions d'élaboration ainsi que la technique d'analyse utilisée ont été élaborés ; après dans le dernier chapitre, les résultats de l'étude structural et microstructurale ont été présentés et enfin ce manuscrit de mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers notre étude.



Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions sur, la définition et les propriétés des nanomatériaux, leurs applications et leurs procédés d'élaboration notamment le broyage mécanique haute énergie.

I.1 Les nanomatériaux

Un nanomatériau se rapporte à un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui contient une fraction importante des atomes situés aux limites des grains (**figure I. 1**), fraction qui peut leur donner des propriétés spécifiques qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [1,2].

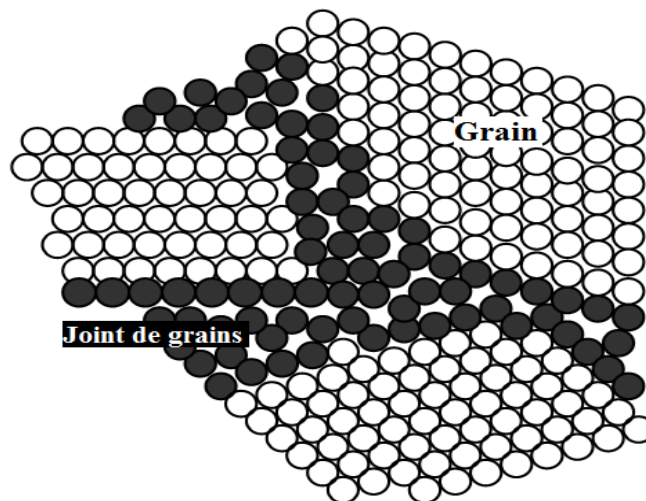


Figure I. 1: Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau.

Les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en quatre familles [3].

I.1.1. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes (**Figure I.2**) :

- **Les matériaux de dimension 0** : qui sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques ;
- **Les matériaux de dimension 1** : qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes ;
- **Les matériaux de dimension 2** : élaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes.
- **Les matériaux de dimension 3** : qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains monos ou polyphasés.

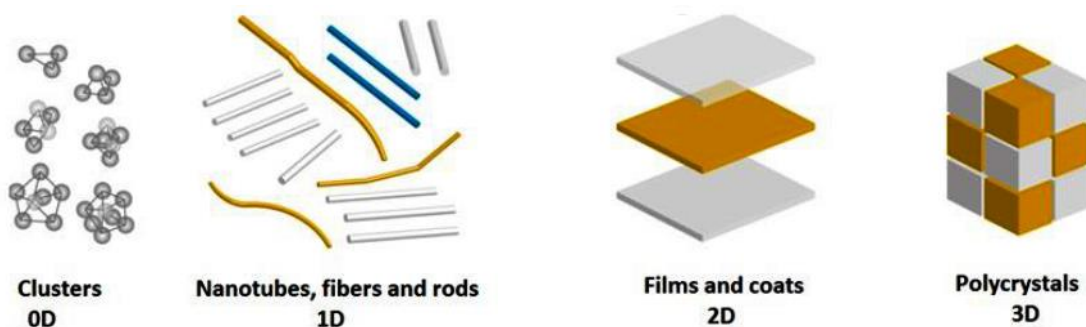


Figure I.2: Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [3].

I.1.1.1. Les nanostructures de dimension 0

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

I.1.1.2. Les nanostructures de dimension 1

Les systèmes à une dimension regroupent les nanofils et les nanotubes. Les nanofils sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la

longueur. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques.

Les nanotubes de carbone par exemple sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.

I.1.1.3. Les nanostructures de dimension 2

Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nano-blocs. La caractéristique principale de ces multicouches est la haute densité d'interface. Généralement, les multicouches possèdent des interfaces dont la nature et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles.

I.1.1.4. Les nanostructures de dimension 3

Ce sont essentiellement les matériaux nanophasés constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution déférente. L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes comme par exemple la mécanosynthèse. Deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés (**Figure I.3**).

- Dans la première approche dite « bottom-up », les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter [4] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanostructuration, on peut citer :

- le compactage de la poudre,

- la synthèse chimique et tous les types de dépôts.

- La seconde approche est la démarche descendante dite « top-down » qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

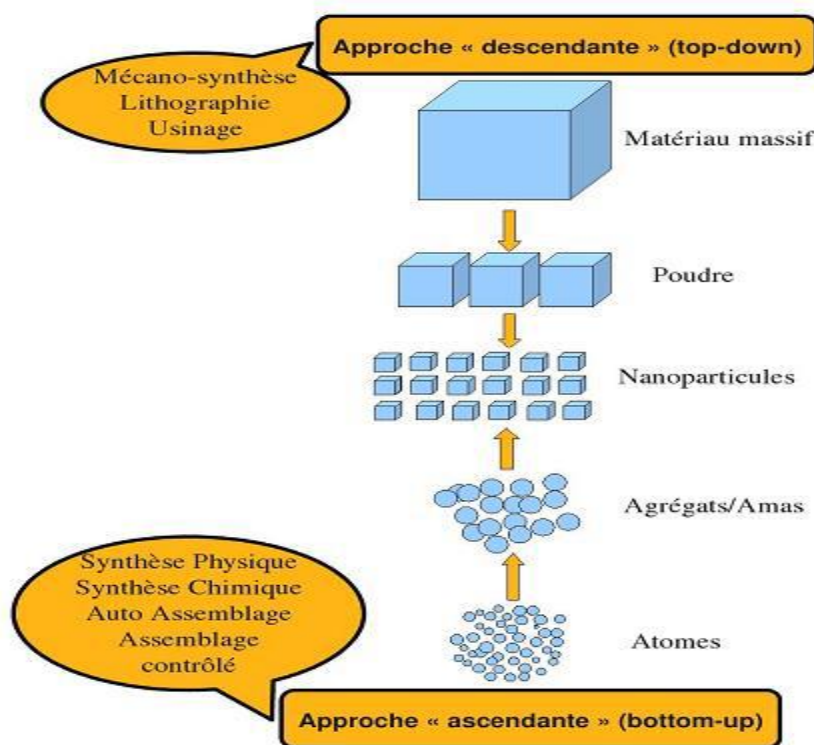


Figure I.3 : Les approches « bottom-up » et « top-down ».

L'approche « top-down » besoin de technologies de précision telle que la nanolithographie [5]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm.

Cependant, pour les nanostructures magnétiques, cette classification des nanomatériaux proposée par Seigel [6] au début des années 90 s'avère incomplète. Selon Mazaleyrat [7], elle ne distingue pas la dimensionnalité de l'objet et la topologie, Il propose donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nano objet peut aussi avoir une ou deux dimensions « non-nanométriques », tout en présentant des structures typiques des nanomatériaux. On parle alors de dimensionnalité d'ordres 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques (en ce sens on peut dire qu'un objet non-nano a une dimensionnalité d'ordre 3).

L'organisation des nano objets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordres 0, 1, 2 ou 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel (**Figure I.4**).

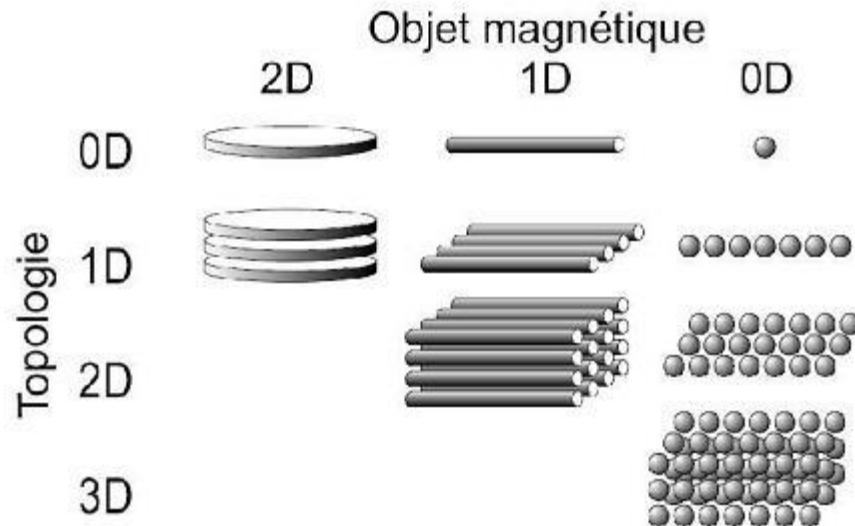


Figure I.4 : Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie [4].

I.1.2. Domaine d'application des nanomatériaux

Ces dernières années, grâce à ces nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques. Ici nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important (**Tableau I. 1**).

Tableau I. 1: Domaines d'applications par type de nanomatériaux

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV – Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique -Applications photocatalytiques
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 applications de type vectorisation ou encore implants
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques - Matériaux structuraux -Les nanotubes monofeuillets 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

I.2. Fabrication des nanomatériaux

Parmi les techniques d'élaboration des matériaux nanostructurés, la technique dite mécanosynthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de métal pur, intermétallique, alliages de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nanoobjets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Cette partie décrit, la définition de la mécanosynthèse, leur principe et les différents paramètres mis en jeu au cours d'un broyage à haute-énergie.

I.2.1. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grains du matériau, et réaliser un mélange à l'échelle du grain ou produire un véritable alliage [8]. Il procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de choc mécanique. De façon générale, le produit final se présente sous la forme de grains de poudres nanométriques (c'est-à-dire la taille des grains est de l'ordre de 10nm,) [9]. Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliage à l'état solide (mécano synthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendue et des structures nanocristallines. Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

I.2.2. Historique

La mécanosynthèse (Mechanical Alloying en anglais) a été développée par John Benjamin et ses collègues chez Paul D. Merica Research (International Nickel Company (INCO)). Ils ont développé ce processus autour de l'année 1966[10]. Cette technique a été le résultat de longues années de recherches pour combiner les avantages du durcissement par précipitation et du renforcement par dispersion d'oxydes pour des superalliages base de fer et de nickel [11]. La production d'alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS en anglais pour Oxyde Dispersion Strengthening) et l'application commerciale étaient centrées sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de Nickel, de fer ou d'aluminium pour des réalisations de l'industrie aérospatiale (turbines à gaz). C'est une technique de broyage à haute énergie, elle a été utilisée principalement pour produire des matériaux commercialement utiles et scientifiquement intéressants ; à titre d'exemple, la formation d'une phase amorphe par broyage mécanique à haute énergie à partir du composé intermétallique Y-Co (1981) [12] ainsi que dans le système Ni-Nb élaboré à partir de poudres élémentaires broyées (1983) [12].

I.2.3. Mécanisme physique de la mécanosynthèse

C'est une technique de la métallurgie qui nous permet d'élaborer toute sorte de matériaux, surtout ceux difficiles à synthétiser (alliages d'éléments immiscibles, solutions solides étendues, composés métastables) [8,9]. Sous l'effet de collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes et les parois des jarres, les grains des poudres sont écrasés, sont alors alternativement aplatis (déformés plastiquement), fracturés et enfin ressoudés. La soudure et cassure sont donc ce qui caractérise le processus de la mécanosynthèse [13]. A chaque collision, il y a une quantité de poudre (environ 1000 particules) piégée entre deux billes ou entre les billes et les parois de la jarre. La force de l'impact déforme les particules et entraîne une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter un autre soudage (Figure I.5).

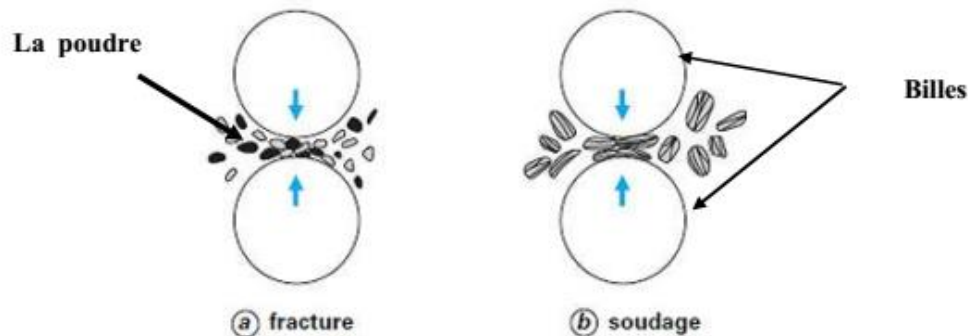


Figure I.5: Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.

I.2.4. Paramètres de broyage

Le broyage mécanique est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ont un effet considérable sur la nature du produit final. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres non contrôlables ou mal maîtrisés. Les paramètres contrôlables lors de l'élaboration des alliages par mécanosynthèse sont : l'énergie du broyeur, le rapport massique bille/ poudre, l'intensité de broyage, temps de broyage et broyage continu ou séquentiel. Cependant, les paramètres incontrôlables et difficiles à maîtriser telles que l'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage, la température et la contamination.

I.2.4.1. L'énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [10]. L'énergie du broyeur nous donne un autre

paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [14].

I.2.4.2. Le rapport masse bille/masse poudre

L'influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [15].

I.2.4.3. Le degré de remplissage (billes+ jarre)

C'est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [14].

I.2.4.4. Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [15].

I.2.4.5. Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [16].

I.2.4.6. L'atmosphère de broyage

Elle peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc.[14]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [16]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

I.2.4.7. La température de broyage

Elle a une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [14]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [17].

I.2.4.8. La contamination

C'est le grand défi de la mécanosynthèse. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, nous citons :

- **Les billes et les jarres** : contamination en fer qui est dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [14].
- **L'atmosphère de broyage** : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

I.2.5. Nature des poudres

On distingue les mélanges des poudres ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile :

- Pour un mélange ductile-ductile, les particules de poudres sont aplaties, au début du broyage, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus long, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique.
- Dans le cas d'un mélange ductile-fragile, les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont fragmentées et incorporées dans la matrice ductile. Pour des temps de broyage long, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles.
- Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée.

- Pour un mélange fragile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules.

I.2.6. Différents types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse

Les différents types de broyeurs utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs attriteur, vibratoire (Spex 8000) et planétaires (différente Pulverisette). Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

I.2.6.1. Broyeur attriteur

Dans ce type de broyeur (**figure I.6**), les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant [18]. La capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de $3,8 \cdot 10^{-3}$ à $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 1000 tr/min. La **Figure I.9** représente une vue détaillée des différentes parties actives d'un attriteur.

La zone d'opération est cylindrique avec un diamètre D et une hauteur H , les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe. Les billes sont activées par des barreaux (ou palettes) cylindriques liées à un arbre vertical central. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tr/min. L'attriteur a la plus grande capacité mais il est aussi le moins énergétique. La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre [19-20].

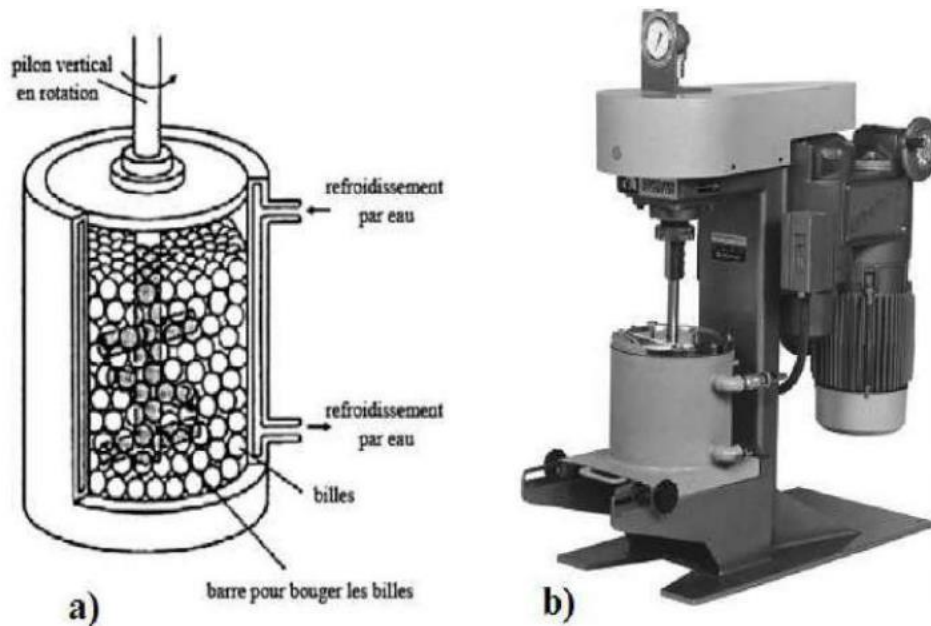


Figure I.6 : Broyeur attriteur : a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S [21].

I.2.6.2. Broyeur vibratoire

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Les broyeurs vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 4 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10g (**Figure I.7**). Le broyage se fait uniquement par chocs [18].

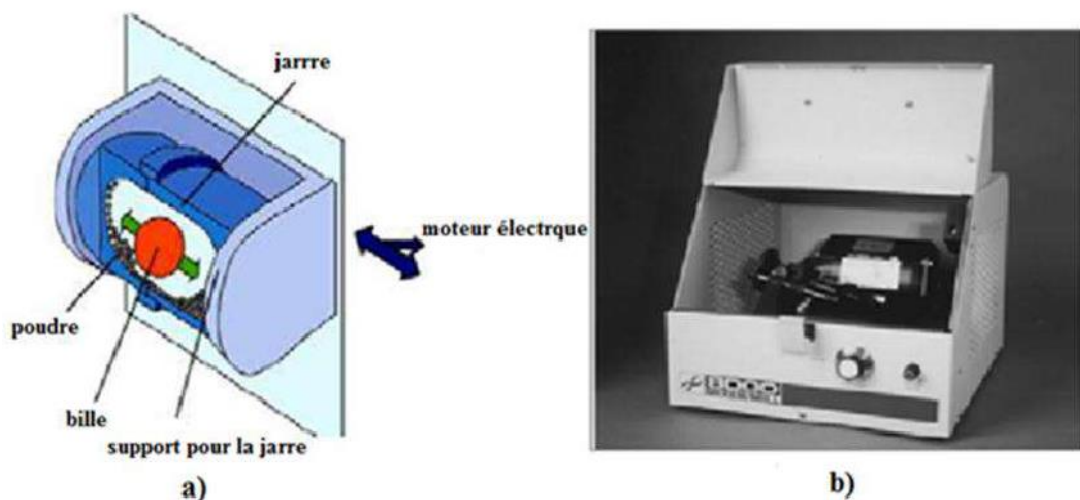


Figure I.7: Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000 [22]

I.2.6.3. Broyeur planétaire

Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournants elles-mêmes dans le sens opposé (**Figure I.8**). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et les billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont disponibles tels que l'acier, le carbure de tungstène, l'agate ou la zircone [23].

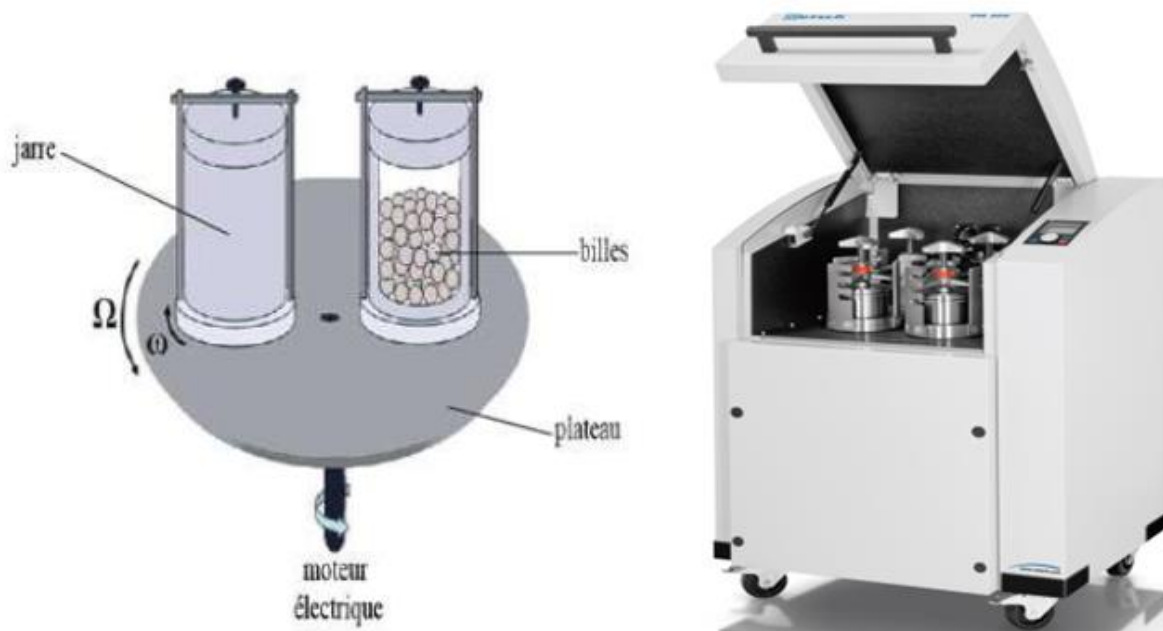


Figure I. 8 : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages

I.2.7. Affinement de tailles des cristallites

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes-parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression, (**figure I.9**). L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum

nécessaire pour amorphie un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure). Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [24-25].

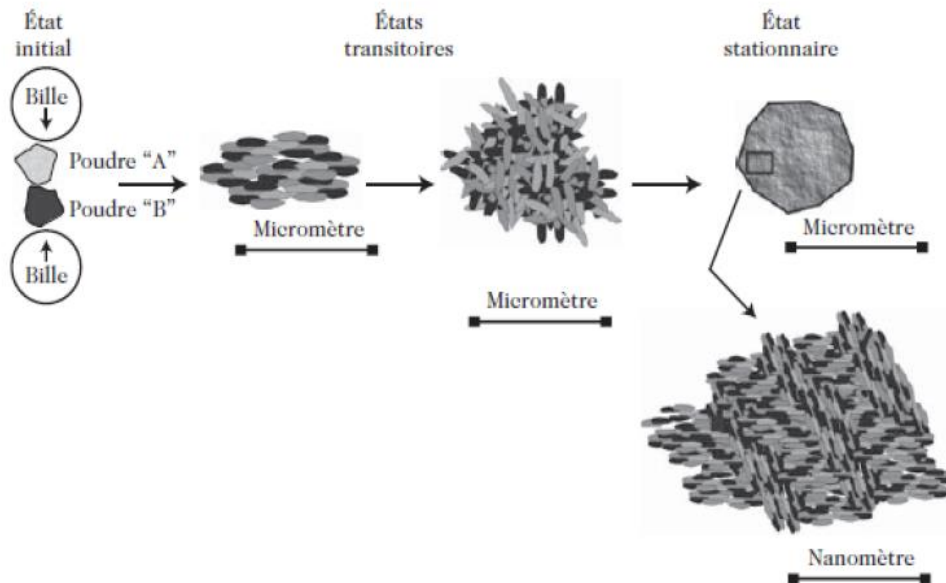


Figure I.9: Les différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires sous broyage [26].

On peut résumer les étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage en trois étapes [26] :

- Etat initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.
- Etat transitoire : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures qui conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.
- Etat stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que de leur distribution spatiale (« microstructure »).

I.3. Le Systèmes étudiés de l'alliage Fe-Mg

I.3.1. Étude des différentes propriétés des systèmes étudiés

I.3.1.1. Fer métallique

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe, de numéro atomique 26. Le fer se trouve sous différentes formes de minerais dans la nature. Son abondance et ses propriétés remarquables font du fer l'un des éléments les plus utilisés dans l'industrie.

Il existe trois phases pour le fer selon la température : la phase α (cubique centrée) en dessous de 906°C, la phase γ (cubique face centrée) en dessous de 1401°C et la phase δ (cubique centrée) en dessous de 1535°C. Le paramètre de maille est égal à 2.86 Å, 3.64 Å et 2.93 Å pour les phases α, γ et δ respectivement [27].

I.3.1.2. Magnésium

Le magnésium est l'élément chimique de numéro atomique 12, de symbole Mg. Le nom magnésium provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnésie. Le magnésium est un métal alcalino-terreux de couleur gris-blanc, très répandu dans l'écorce terrestre (2 % en masse). Sa structure cristalline est Hexagonale compact. Le **Tableau I.2** résume les principales caractéristiques du fer et du magnésium.

Tableau I.2 : Quelques caractéristiques Fe et Mg.

	Fe	Mg
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ne] 3s ²
Numéro atomique	26	12
Température de fusion (°C)	1535	648,8
Résistivité à 300 K ($\mu\Omega\text{cm}$)	10	4,5
Rayon atomique (nm)	0,126	0,172
Structure cristallographique	Cubique centrée	Hexagonal compact
Propriétés magnétiques	Ferromagnétique	Paramagnétique

I.3 .2. Diagramme de phase du système binaire Fe-Mg

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Fe-Mg [28] est représenté sur la (**figure I.10**). Du côté gauche du diagramme on peut voir que pour des faibles pourcentages en magnésium (Mg), on observe la présence des phases de solution solide Ferrite δ (1518°C), austénite γ (1388°C) et Ferrite α (910°C), jusqu'à la température de fusion de magnésium qui atteint 648,8°C on obtient l'association des atomes de Mg par des atomes de Fe qui donne une phase α -Fe(Mg) de structure cubique centrée (CC). En outre, pour les alliages avec une teneur en Mg élevé, la structure est α -Mg de structure Hexagonal compact.

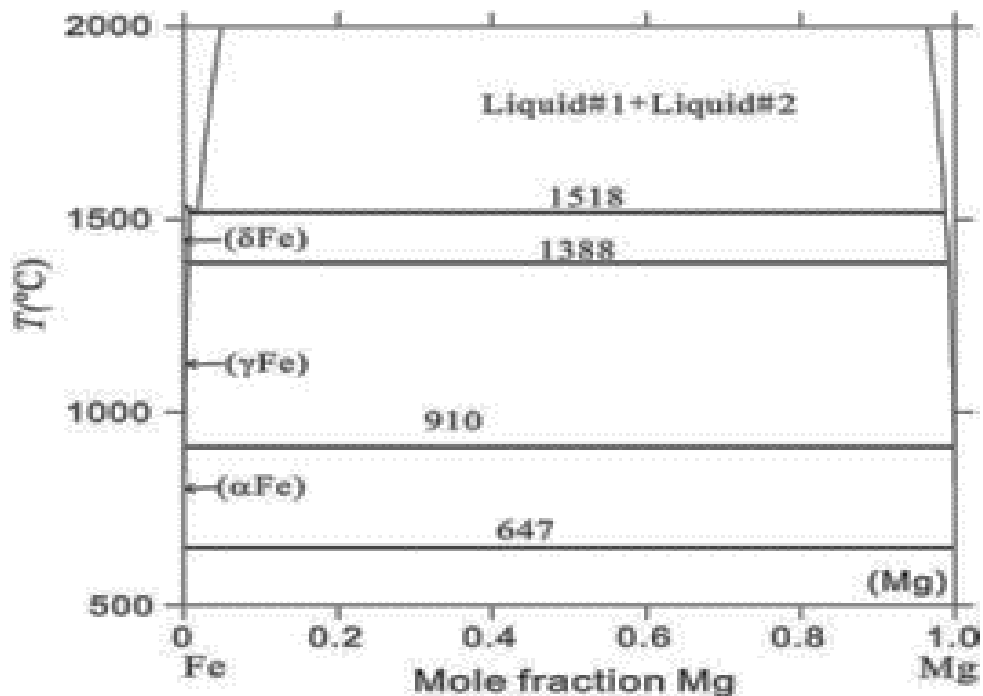


Figure I .10 : Diagramme de phases du système Fe-Mg [28].

I.4. Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre est essentiel puisqu'il pose le contexte scientifique de cette étude tout en définissant les informations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit notamment sur les propriétés intrinsèques des matériaux préparés pendant ce travail de mémoire.



Chapitre II

Procédure expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à la présentation de la méthode d'élaboration de nos échantillons, la mécanosynthèse en l'occurrence.

Dans une seconde étape, Nous décrivons également la technique de caractérisation utilisée dans l'analyse des produits, principalement la Diffraction des Rayons X (DRX).

II. 1 : Elaboration des alliages Fe-Mg

II.1.1 : Préparation des échantillons

La préparation consiste à prendre des poudres de fer de pureté 99.98 % et de magnésium de pureté 99.96 %, de granulométrie variable (de l'ordre 7 μ m pour le fer et 35 μ m pour magnésium), et avec l'utilisation d'une balance électrique très sensible (OHAUS), nous avons pesée l'alliage dont la composition nominale est du type Fe₉₀Mg₁₀ (Fe = 2,7g et Mg = 0,3g). Ce mélange de poudres (m=3g) a été mis dans la jarre avec 5 billes de 12 mm de diamètre et de 7 g de masse. La jarre est ensuite scellée par un couvercle sous atmosphère d'argon pour éviter la contamination par oxydation de la poudre.

De même, toutes les opérations de préparation de la poudre avant le broyage, telles que la pesée, le chargement et sa récupération à partir de la jarre doivent être faites sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants de type Plas-LabsInc 850 NB EXP (**figure II .1**).



Figure II.1 : *boîte à gants*

II. 1. 2 : Description de la boîte à gants

C'est une boîte en plexiglas de forme trapézoïdale, elle comprend en plus des deux orifices circulaires qui servent à la fixation des gants, deux autres entrées ; la première est reliée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz et créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième sert à injecter un flux permanent de gaz inerte N_2 (les gants se dégonflent). La circulation du flux d'azote (N_2) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce qu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte.

Une fois ce protocole expérimental scrupuleusement suivi, l'opération de broyage peut enfin être lancée, elle est réalisée à température ambiante.

II.1.3 : Élaboration des poudres par mécanosynthèse

Cette étape consiste à homogénéiser la texture de poudre et affiner les grains, ce qui augmente la surface de contact des réactifs.

Le broyeur utilisé dans cette étude pour l'élaboration de nos échantillons est un broyeur planétaire de marque RETSCH PM 400 (**figure II.2**). Celui-ci est constitué d'un disque sur lequel est fixée quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml chacune et pouvant accueillir jusqu'à 14 billes de broyage de 20 mm de diamètre. La jarre et les billes de broyage

sont en acier inoxydable, ce choix résulte du fait que ce matériau possède une grande dureté induisant une faible usure et contient une quantité élevée de fer, élément commun aux différents alliages mis en jeu.



Figure II.2 : *Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.*

II.1.3.1: Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM 400)

Les bols de broyage sont disposés excentriquement sur la roue solaire du broyeur planétaire à billes. La roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation des bols de broyage. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une déviation résultant de mouvements de rotation superposés, responsables de ladite force de Coriolis.

Les différences de vitesse entre les billes et les bols de broyage entraînent une interaction entre des forces d'impact et de friction libérant des énergies dynamiques importantes. La combinaison de ces

forces se traduit par le degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes (voir la **figure II.3** et la **figure II.4**).

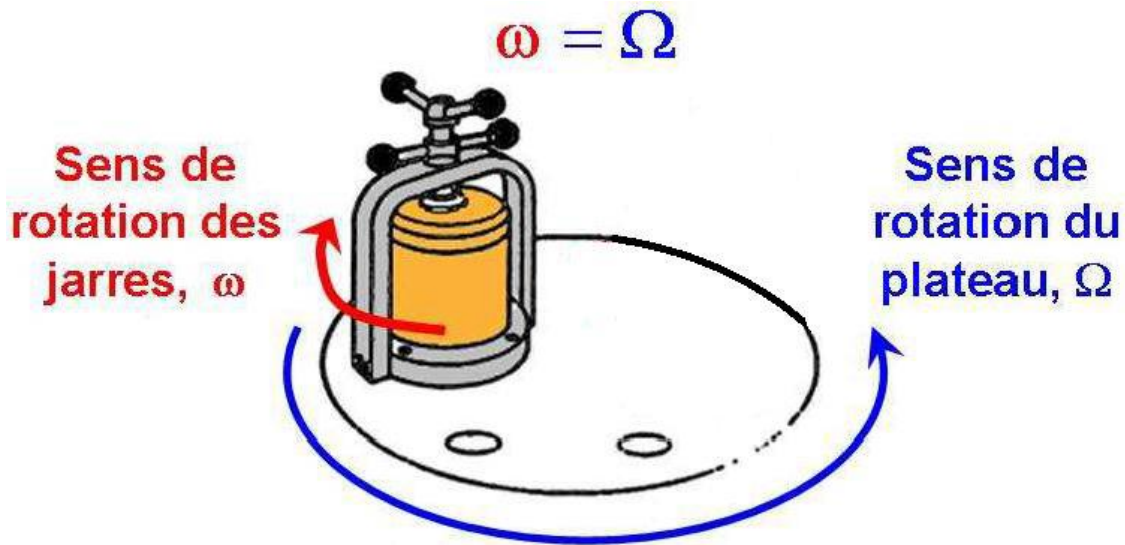


Figure II.3: Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire.

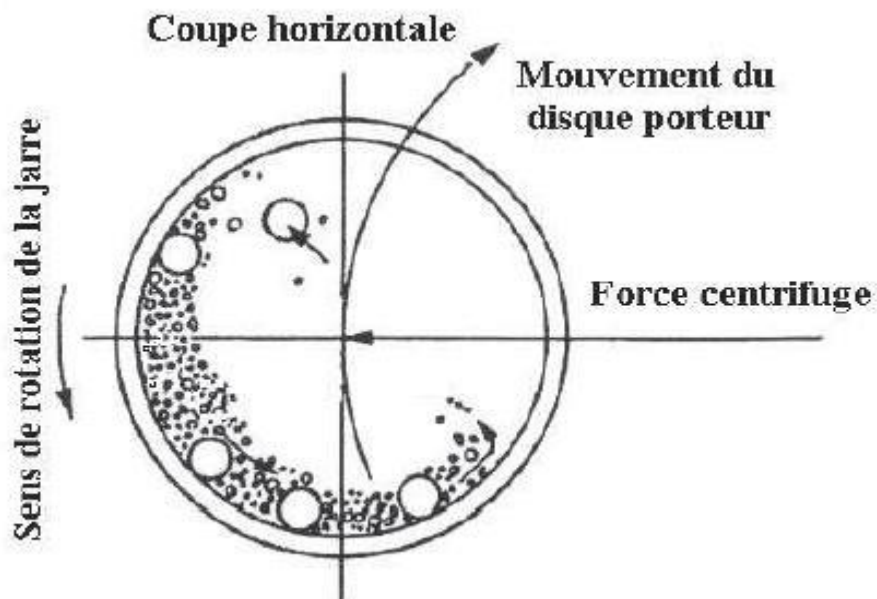


Figure II.4: Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage.

II.1.3.2: Conditions d'élaboration de nos produits

Le mélange de poudre de composition nominale $\text{Fe}_{90}\text{Mg}_{10}$ (% massique) a été broyé pendant 2h, 3h et 4heures en considérant une vitesse de rotation de jarre est de 300trs/min. Le

broyage a été réalisé en plusieurs cycles d'une heure interrompus toutes les 30 min afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.

Enfin, nous avons pu optimiser les paramètres de broyage tels qu'elles sont récapitulées dans le **tableau II.1**. Notons qu'avec ces conditions nous avons élaboré nos échantillons.

Tableau II.1. Paramètres de broyage d'alliage $Fe_{90}Mg_{10}$

Paramètres	Choix effectué
Vitesse de rotation de jarre (Tr/m)	300
Durée de broyage en heures (h)	3h, 6h, 12 h et 25 h
Nombre de billes	5
Cycle de broyage	1 heure de broyage et 30 min de pause
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	3

II.2 : Caractérisation des poudres broyées

Pour la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé la technique suivante : la diffraction des rayons X (DRX). Notons que ces caractéristiques ont été effectuées à la température ambiante.

II. 2. 1 : Analyse par diffraction des rayons X

L'étude de changements structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres broyées peuvent être suivis par la diffraction des rayons X. Ces changements proviennent de l'affinement des tailles des grains où on remarque l'élargissement des pics diffractés et de la formation d'une solution solide de substitution ou d'insertion par diffusion qui peut être détectés par le décalage des pics de Bragg.

Les mesures de la diffraction des rayons X ont été effectuées au niveau de l'université Chadli Bendjedid, El Tarf. Le diffractomètre utilisé est de type Bruker D8 Advance avec une anticathode de Cuivre (raie $K\alpha$) $\lambda = 1.54056\text{Å}$; le balayage est compris entre 10 et 130° et un pas de 0.002 (**figure II.5**).

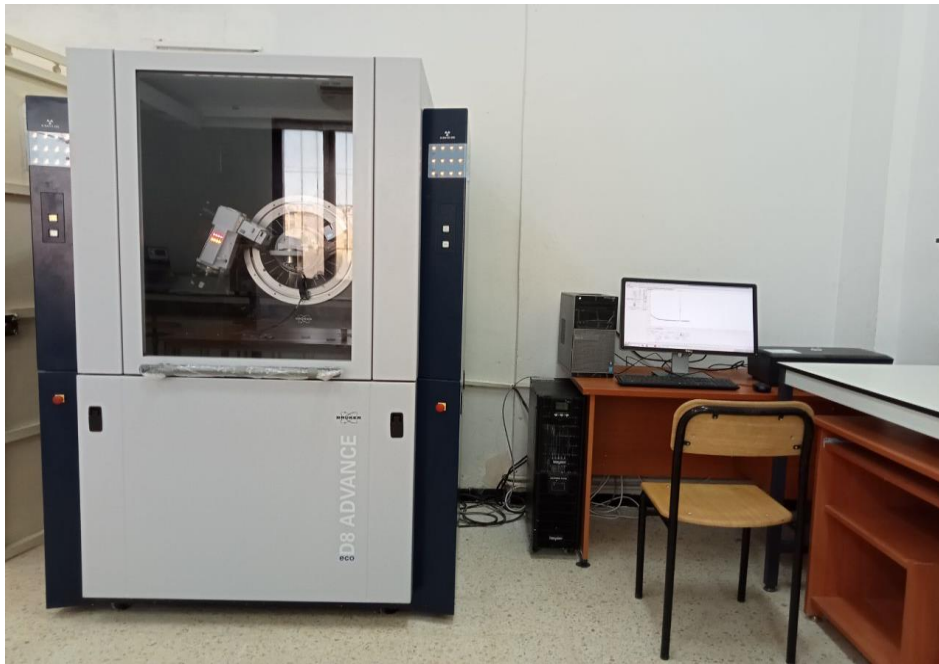


Figure. II.5: *Diffractomètre Bruker D8 Advance*

II. 2. 1.1 : Principe de la technique

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.6**.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [29] :

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

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

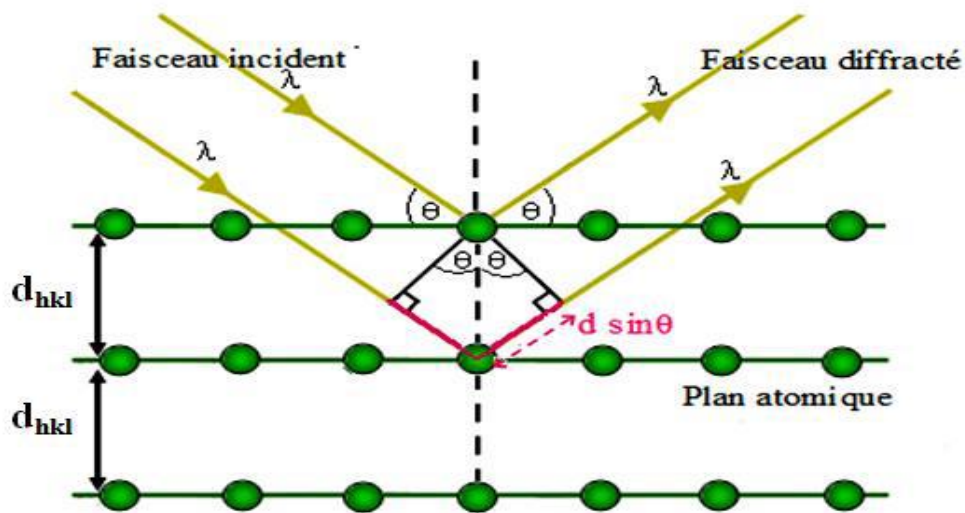


Figure II.6: Diffraction des rayons X par une structure cristalline

II. 2. 1.2 : Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre vertical de mode θ - 2θ (figure II.7). Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ . L'appareil est muni d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur le bras du goniomètre. Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre 10° et 140° avec une précision angulaire absolue de 0.02° .

Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre, d'un filtre monochromateur

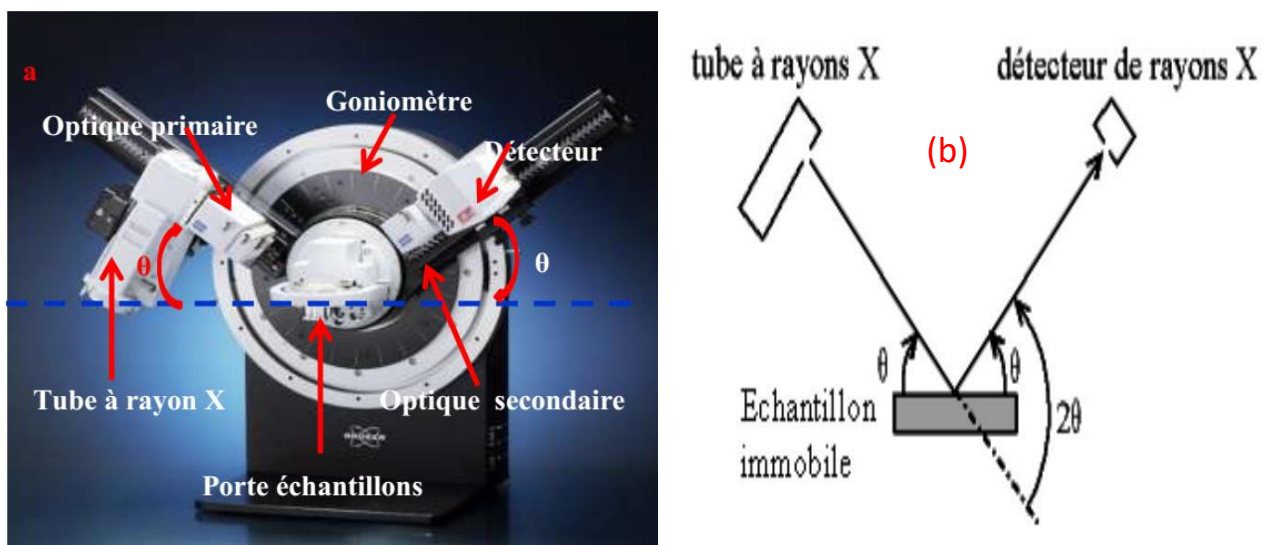


Figure II.7: Configuration du goniomètre en mode θ - 2θ : a) goniomètre utilisé b) principe de fonctionnement

II.2.1.3 : Calcul des paramètres cristallins

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié à la distance entre 2 plans cristallographiques réticulaires par la relation suivante [30] :

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

où

a : le paramètre de maille

d : distance entre deux phases cristallines.

(h, k, l) : 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:

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

II.3.1.4 : Calcul de la taille des grains

P. Scherrer est le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [31]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules [32,33].

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 [34]:

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

D: Taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

β : la largeur à mi-hauteur.

un exemple de pic de diffraction X a été proposé dans la **Figure II.8**.

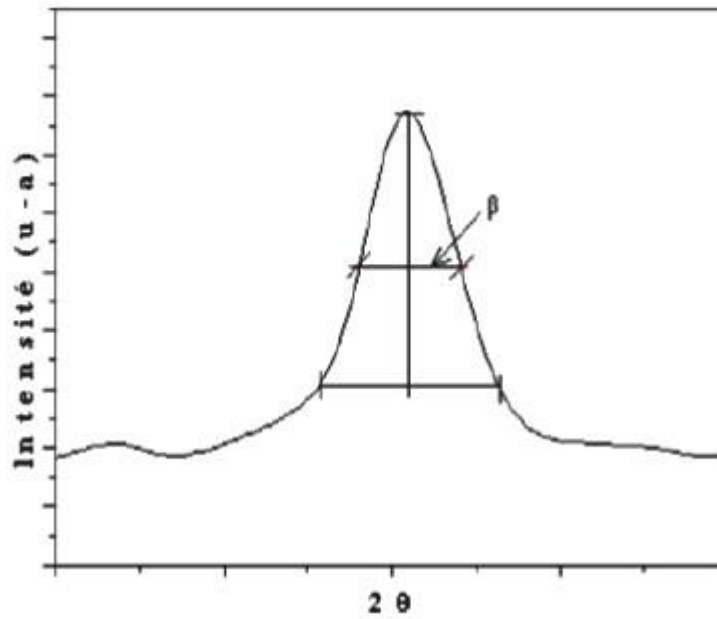


Figure. II.8 : *Illustration d'un pic de DRX.*

II.3 : Conclusion du chapitre

L'élaboration par la technique appelée mécano-synthèse a permis de synthétiser des nano-poudres ultrafines de l'alliage Fe-Mg. Ces nanostructures ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurales et microstructurales.



Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre, fait l'objet à l'étude de l'évolution structurales et microstructurales de l'alliage nanostructuré $\text{Fe}_{90}\text{Mg}_{10}$ élaborés par mécanosynthèse en différents temps de broyage. Les différentes phases formées sont été analysés 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

L'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenues à température ambiante, de l'alliage élaboré $\text{Fe}_{90}\text{Mg}_{10}$ en fonction du temps de broyage est présentée dans la **figure III. 1**, où le spectre de la poudre initiale avant le broyage est ajouté pour la comparaison. Ce dernier montre la présence des pics de fer (110), (200), (211), (220) et (310) correspondants à la structure cubique centré (cc) et des pics de magnésium (012), (013), et (014) correspondant à la structure hexagonale. L'indexation des spectres a été faite en faisant référence aux fiches ASTM (ICDD-JCPDS 1997) du fer et de magnésium.

Nous constatons, sur les spectres obtenus sur les poudres broyées pendant 3 h, 6h, 12h et 25h, les disparitions quasi-totales des raies de Mg et un léger décalage des raies du fer vers les plus petits angles. Nous avons aussi observé à partir de 12h de broyage un élargissement progressif des raies du fer accompagné d'une diminution de leurs intensités. Cela démontre que les atomes de Mg se sont dissous dans la matrice de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide $\alpha\text{Fe}(\text{Mg})$, C'est cohérent avec la formation de solution solide due que le rayon atomique de Mg (0,150 nm) est grand comparé à Fe (0,12405 nm). Celle-ci a été identifiée comme étant la phase $\alpha\text{Fe}(\text{Mg})$ de structure cubique centré (c.c) (**figure III. 2**). Le petit décalage angulaire des pics de diffraction est associé au premier ordre de contraintes internes induit par le broyage et qui modifie le paramètre de maille.

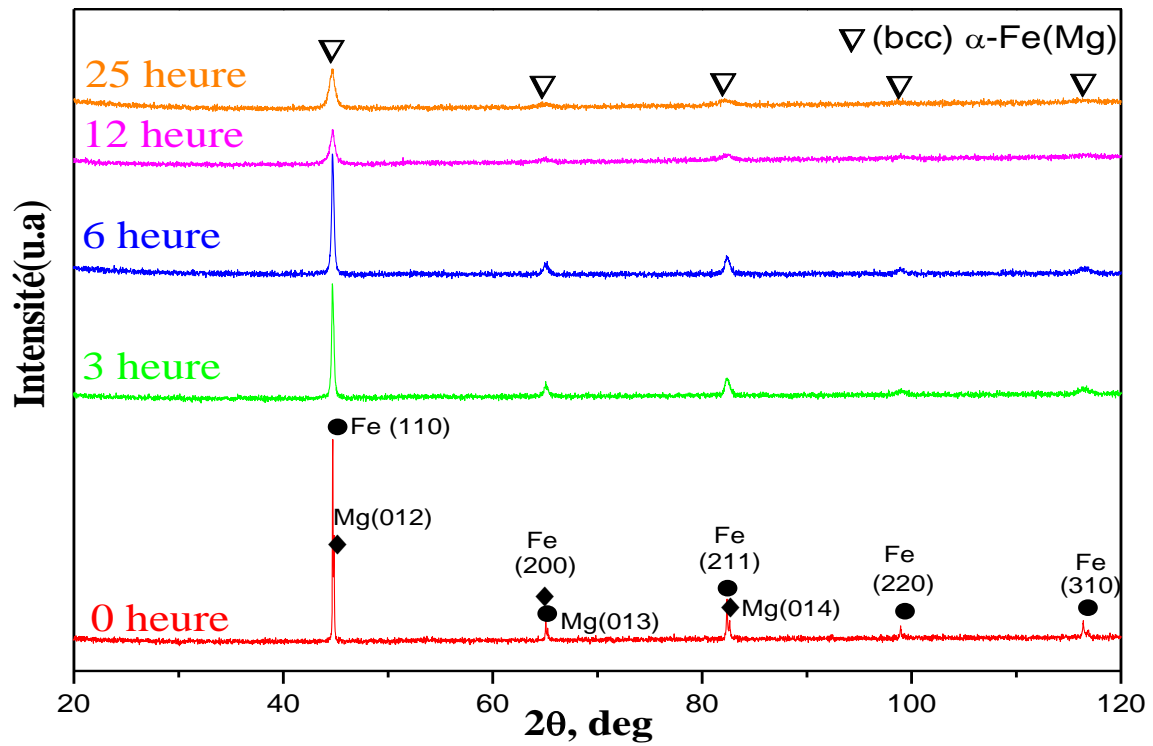


Figure III. 1 : Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du $Fe_{90}Mg_{10}$ en fonction du temps de broyage

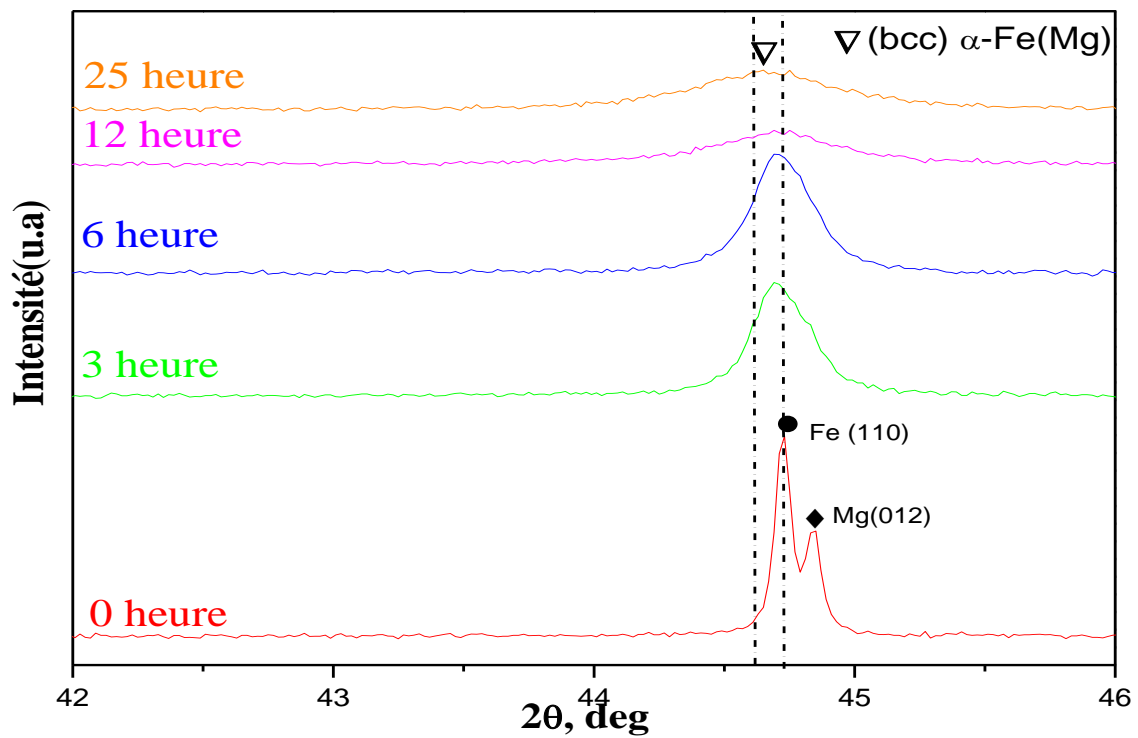


Figure III. 2 : Superposition de la réflexion de Bragg de l'intense (110) pour les différents temps de broyage

Après avoir connaître les phases formées par mécanosynthèse on a utilisé le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) qui est un programme d'analyse de diffraction basé sur la méthode d'affinement Rietveld. Cette méthode est couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques ; elle fut proposée en 1969 par Rietveld et consiste à simuler un diffractogramme du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle cristallographique, par la technique de minimisation des moindres carrés [32], pour se rapprocher le plus possible du diffractogramme expérimental. Il est important de noter ici que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg particulière [33] ; elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu préalablement afin que l'affinement puisse se faire. Les **Figures III.3, III.4, III.5, III.6 et III.7** montrent les diffractogrammes obtenus par le logiciel MAUD du mélange $\text{Fe}_{90}\text{Mg}_{10}$ en fonction du temps de broyage, les diagrammes de diffraction théoriques (points), calculés (trait plein) ainsi que la différence ci-dessous sont illustrées sur ces figures.

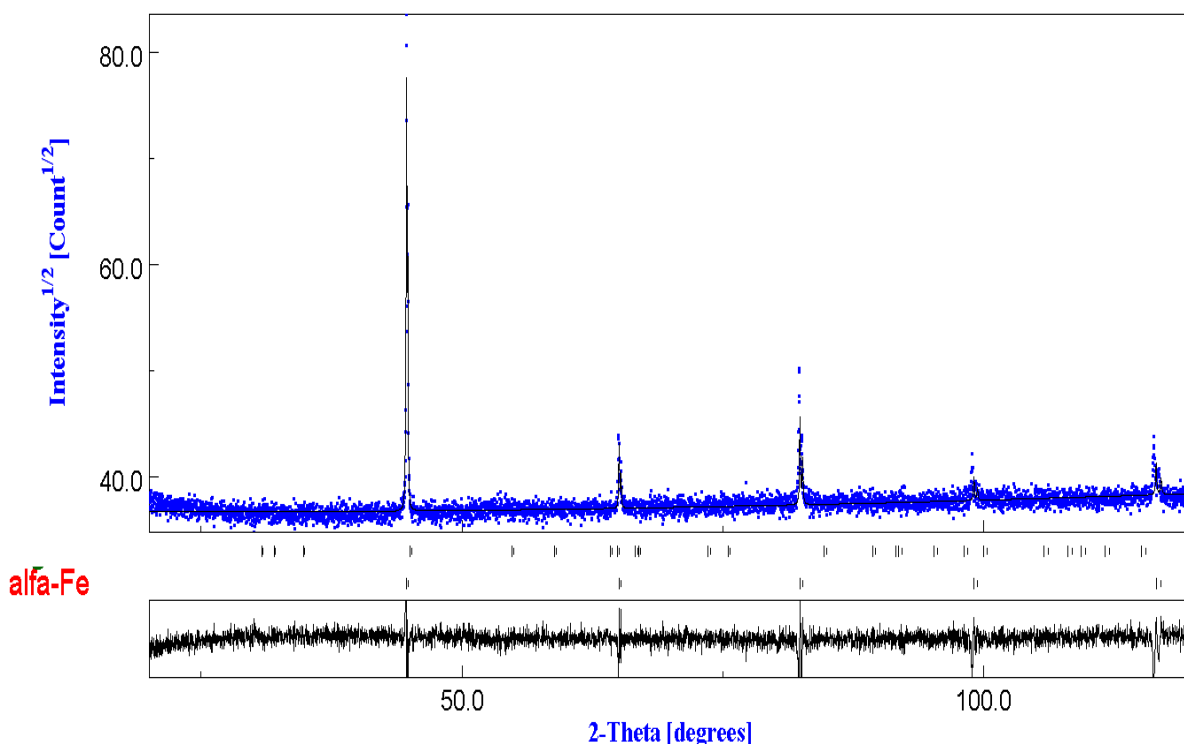


Figure III. 3 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre non broyée.

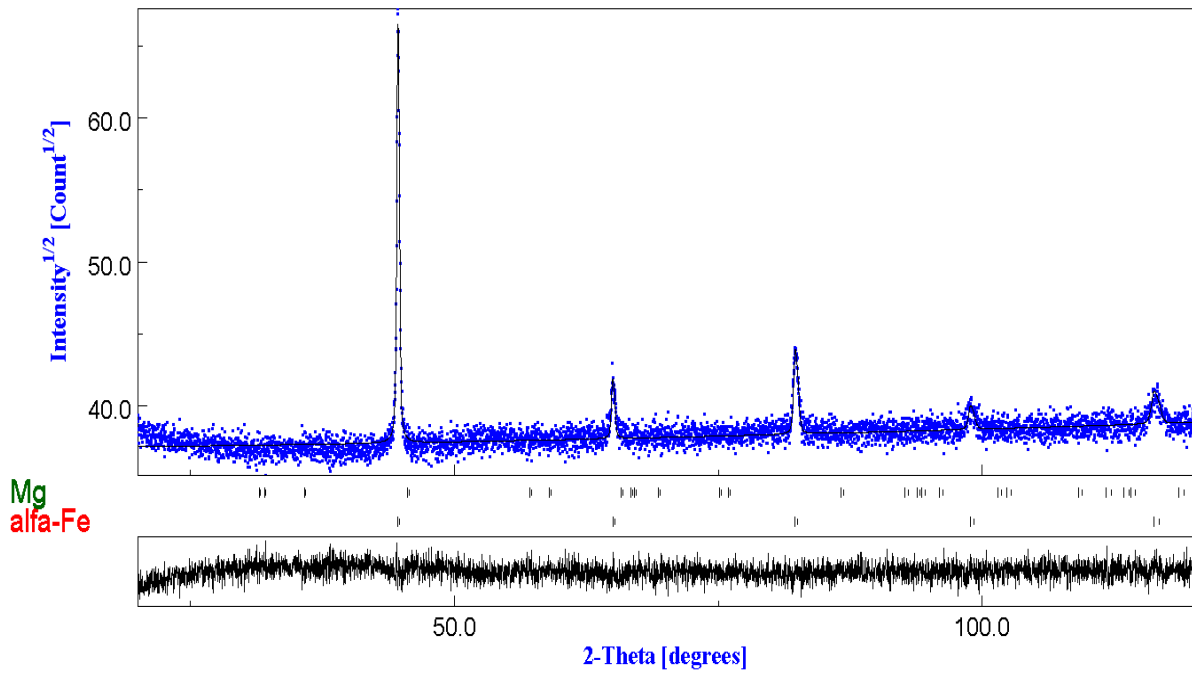


Figure III. 4 :Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 3 h..

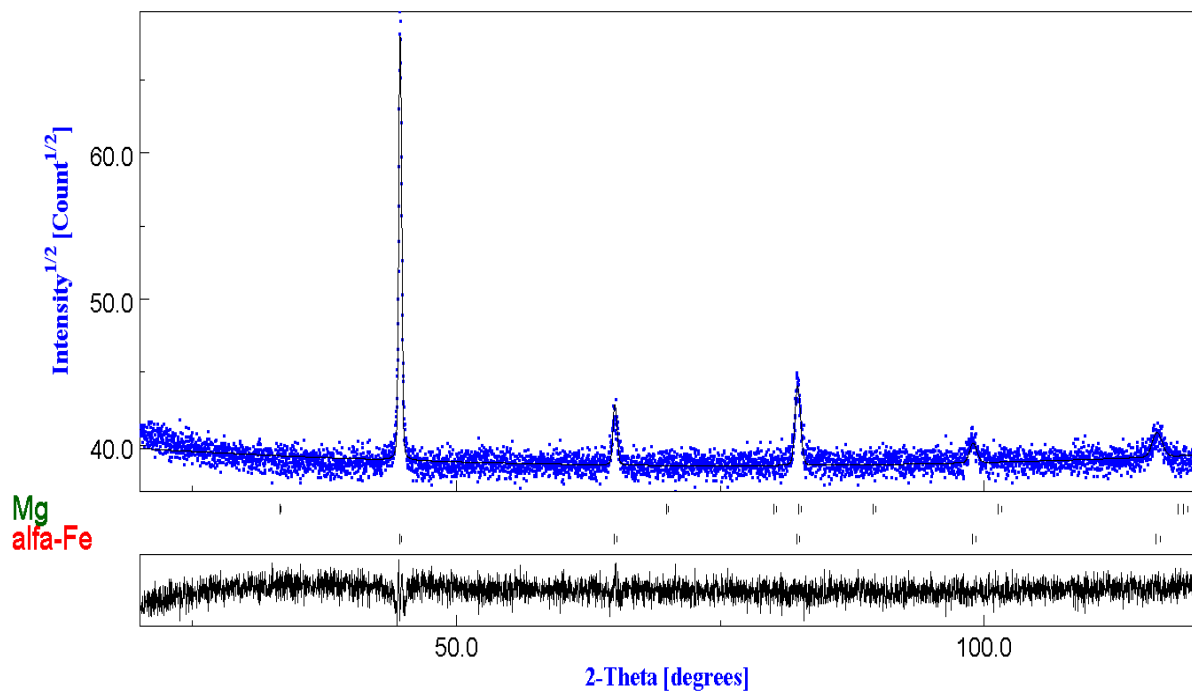


Figure III. 5 :Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 6 h..

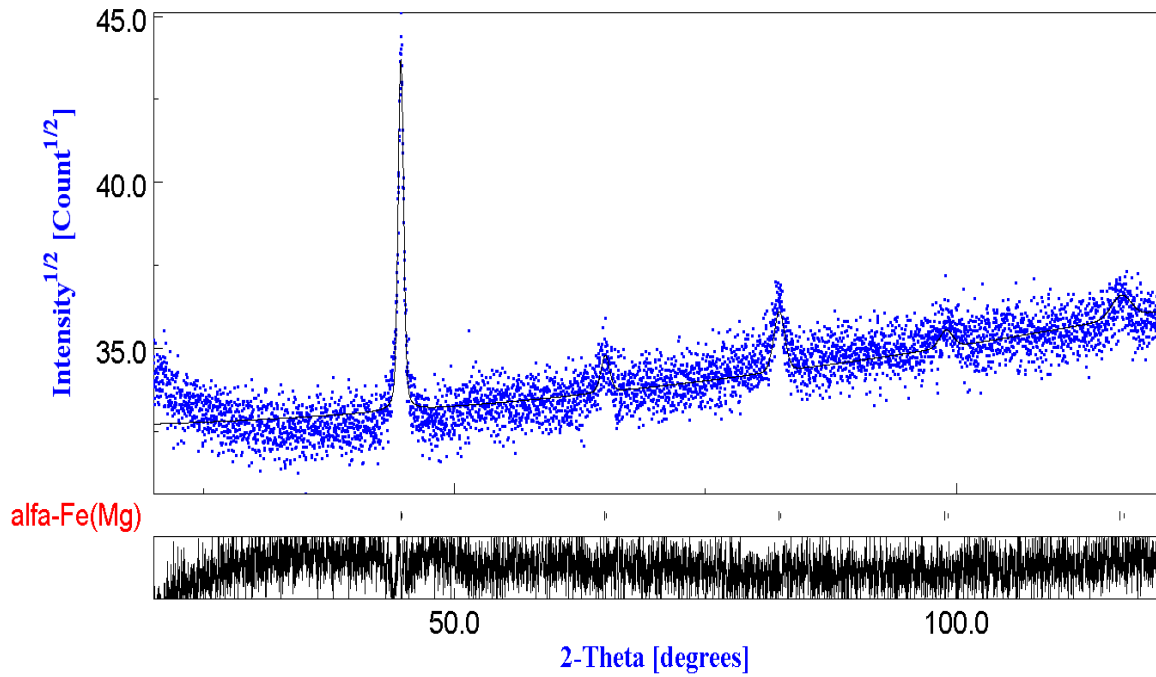


Figure III. 6 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 12 h..

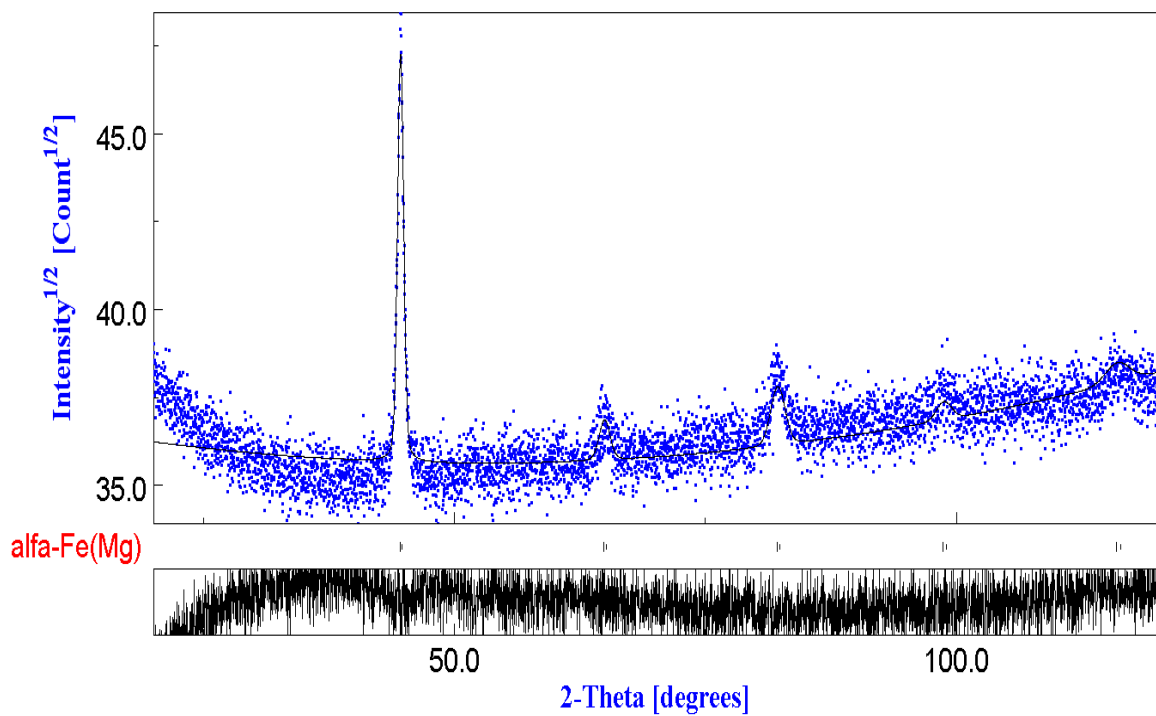


Figure III. 7 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 25 h..

III.1.2. Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage

La **figure III.8**, représente l'évolution du paramètre cristallin, a (nm), en fonction de la durée de broyage. Nous avons remarqué que le paramètre cristallin croît de façon monotone lorsque la durée de broyage augmente. Sa valeur augmente de 0,2867 nm pour 0 heure de broyage jusqu'à 0,2875 nm pour 25 heures de broyage.

L'augmentation du paramètre cristallin peut être liée à la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastique et les défauts d'empilement introduits par le broyage. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Un résultat similaire a été observé dans la plupart des alliages à base de fer [34]. Cette augmentation de a (nm) est aussi traduite par le décalage des pics de diffraction X vers les petit sang les (voir la **figure III.1**) et est due à la diffusion des atomes de Mg dans la matrice de Fe [35]. On note que le rayon atomique du ($RMg=0.150\text{ nm} > RFe=0.1241\text{ nm}$).

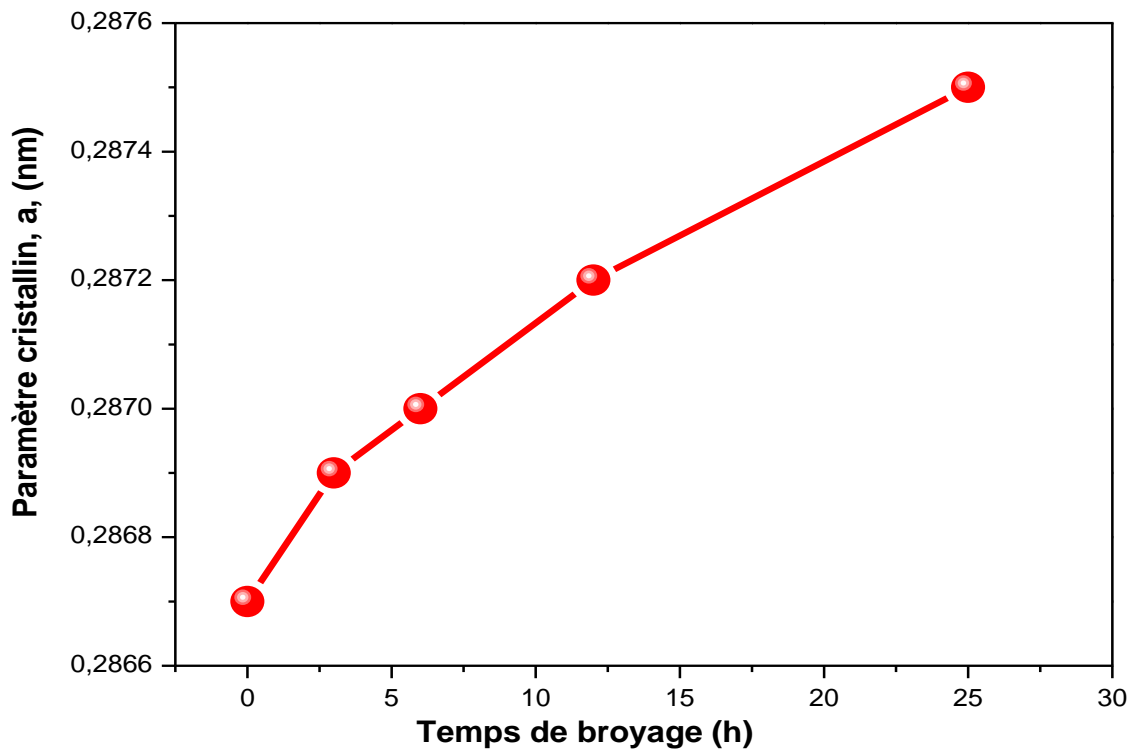


Figure III. 8 : Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage

III.1.3. Etude microstructurales

L'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, et le taux de microdéformations, $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$, des poudres $\text{Fe}_{90}\text{Mg}_{10}$ en fonction du temps de broyage déduits de l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la **figure III.9**. En effet, la taille moyenne des grains diminue de 50,74 nm pour la poudre non broyée (0 h), jusqu'à 25,73 nm pour une durée de broyage de 25 h, ce qui correspond alors à un état stationnaire. Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [36,37]. Avec l'augmentation du temps de broyage, une forte densité des défauts est générée entraînant une augmentation des micro-contraintes dans les particules de poudre. A cause de la déformation plastique importante et des phénomènes *répétés* de fractures et de soudage, les tailles des *grains* sont réduites à l'échelle nanométrique, ce qui *confirme* les résultats obtenus par diffraction de rayons X. La réduction de la taille de grains est accompagnée de l'augmentation des tensions internes (contraintes). Alors que le taux de microdéformation augmente de 0,065 % à 0 heure de broyage jusqu'à 0,19 % à 25 heures de broyage. Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage. La saturation des contraintes est observée pour un temps de broyage presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante. La réduction de la taille des grains à l'échelle du nanomètre et l'augmentation de microdéformations dans le réseau cristallin peuvent être attribuées à l'affinement des tailles des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique et à l'augmentation des contraintes induites au niveau interne (phénomènes alternés de fracture et soudage).

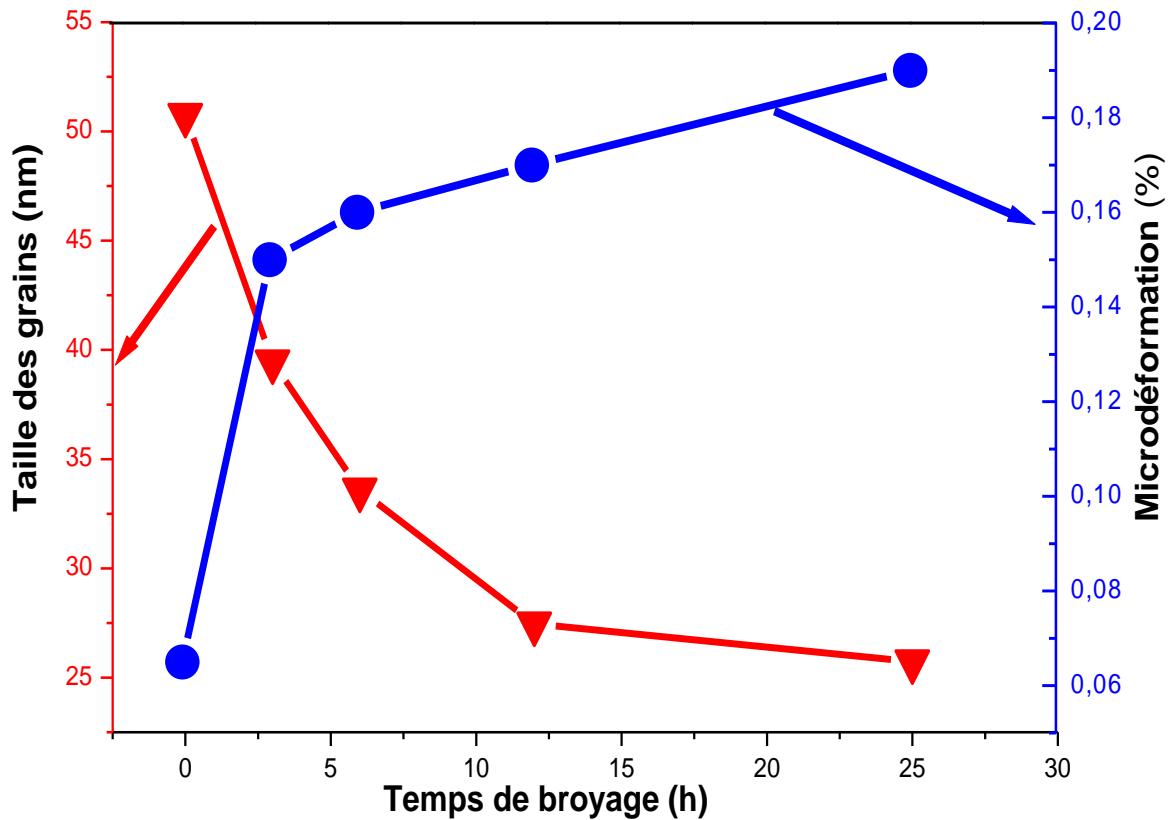


Figure III. 9 : Evolution de la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ (nm) et la microdéformation $\langle \sigma \rangle$ (%) de $Fe_{90}Mg_{10}$ en fonction du temps de broyage.

III.2. Conclusion du chapitre

Le mécanisme de formation de l'alliage $Fe_{90}Mg_{10}$ en fonction du temps de broyage ont été analysés par diffraction de rayons X à l'aide du programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld. Après plusieurs essais d'affinement, nous constatons une amélioration de l'ajustement des profils de raies se traduisant par une augmentation continue du paramètre cristallin sa valeur initiale, allant de 0,2867 nm à environ 0,2875 nm. De plus, cet affinement a montré une diminution de la taille moyenne des grains $\langle D(nm) \rangle$ pour atteindre une valeur minimale de 25,73 nm. Parallèlement à cela, le taux de microdéformation augment jusqu'à la valeur 0,19 % après 25 heures de broyage.

Conclusion et Perspectives

Le travail expérimental présenté dans le cadre de ce mémoire porte sur l'élaboration, d'un alliage Fe₉₀Mg₁₀ par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe, et Mg dans un broyeur planétaire type Retsch PM400 existant au niveau de l'université Chadli Bendjedid – El Tarf. L'évolution structurale et microstructurale des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du temps de broyage en utilisant la diffraction des rayons X (XRD). Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

- L'affinement Rietveld des diffractogrammes X montre la formation de la solution solide type α Fe(Mg) de structure cubique centrée(cc) après 12 heures de broyage.
- Le décalage angulaire des pics de diffraction vers les positions des petits angles traduit une augmentation des distances interatomiques (paramètre cristallin) lorsque le temps de broyage augmente.
- Le paramètre cristallin augmente au cours du broyage pour atteindre une valeur de 0.2875 nm après 25 h de broyage.
- La taille des grains diminue pour atteindre une valeur minimale de 25,73nm après 25 h de broyage.
- L'augmentation de la durée de broyage de 03 h à 25 h a influencé de manière remarquable sur le taux de microdéformation en raison de l'introduction de défauts cristallins induits par le processus de broyage.

En perspectives, il souhaitable de faire de cycles d'hystérésis à température ambiante, à haute et à basse température et aussi l'étude des propriétés hyperfine à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.



Références

bibliographiques

Références

- [1] K.Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221.
- [2] J. M. Grenèche, Magnetic Phases in Alloys and Nanostructured Systems, Hyperfine Interactions 144/145(2002) 151–160.
- [3] A. I. Gusev, Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian) // Fizmatlit, Moscow (2007) pp 416.
- [4] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. Springer-Verlag Berlin and heidelberg . (2004)293.
- [5] H.J. De Los Santos, Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application, (2005).
- [6] R W Siegel, Nanostructured. Materials, **3**, 1 (1993)
- [7] F. Mazaleyrat. Contribution à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques nanostructurés .mémoire d'habilitation, Université Paris Sud Paris XI, février (2005).
- [8] Marc Depuis, serie augo, “nanomatériaux” paris 2001.
- [9] Begin Colin S., Wolf F., and Legoer G. Physique VI, France (1997), 473-482.
- [10] Suryanarayana C, “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science 46 (2001)1-184.
- [11] Bienvenu Y., Bouvard D. « métallurgie des poudres », germe sciences publication. Lavoisier. 2002.
- [12] Ermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., Phys. Met Metallogr. 1981, 52(6), (508).
- [13] Lardé R, « Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co: corrélation microstructure, comportement magnétiques, propriétés magnetorésistives » Thèse de Doctorat, université de Rouen, Chapitre 2, (2005), pp68-80.
- [14] Suryanarayana C, Proge.Mater Sci. 46(2004)1
- [15] Gaffet E- NanoTechnologies & NanoMatériaux, Applications Actuelles (& Futures)-Enjeux, Paris (2008).
- [16] Z. Spârchez, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, J. Alloys Comp. (2006)
- [17] Kwon Y.S., Gerasimov K.B., ToonS.K, J. All. Comp. 346 (2002) 276.
- [18] Akkouche K. Mémoire de magistère, université de Boumerdes, 2010.

- [19] P.R. Soni Mechanical alloying – Fundamentals and applications Editeur, Cambridge International Science Publishing, 2001, ISBN-13: 978-1-898326-56-4
- [20] C. C. Koch, Nanostructured materials – Processing, Properties and Applications second edition, Editeur, Williams Andrew Publishing, 2007.
- [21] E. Gaffet, Andieu Kohter, "activation mécanique et mécanosynthèse développement d'un broyeur planétaire", matériaux, 2002.
- [22] Suryanarayana C, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science 46 (2001)1-184.
- [23] Lamrani S, maddache N, mémoire d'ingénieur, Université de Tizi ouzou, 2008.
- [24] Friedman H, Chrzon D.C, physical review lett, volume 81 N°13(2001).
- [25] Bruning R. and Samwer K., "The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying", Journal of Applied Physics, V. 72, n° 7, (1992), pp 2978-2983.
- [26] Grafoute M, « Étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique », Thèse de Doctorat, Université de Maine, Octobre 2004.
- [27] Richard J. D. Tolley, "Understanding solids: the science of material", John Wiley & Sons LTD, 2004.
- [28] J. Tibballs, in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.): COST 507, Thermochemical database for light metal alloys Vol. 2, EUR 18499 (1998) 195
- [29] Pierre Gravereau "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [30] Suryanarayanan, R., & Mitchell, A. G. Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. International journal of pharmaceutics, 24(1), (1985), 1-17.
- [31] Young, R. A., & Wiles, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements Journal of Applied Crystallography, 15(4), (1982), 430-438.
- [32] Novikov, V. Concise dictionary of materials science: structure and characterization of polycrystalline materials. CRC Press, (2002).
- [33] Hauk, V. (Ed.). Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment. Elsevier, (1997).
- [34] Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (). Springer Berlin Heidelberg, (1912), pp. 387-409.