

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

*Elaboration, caractérisation et comportement au traitement thermique (recuit) des nanomatériaux  $Fe_{100-x-y}Al_xCr_y$  obtenus par mécanosynthèse*

**Présenté par :**

BOUZERGUI Hassina

**Dirigé par :**

Dr. ARROUCI Soumia

### Jury de soutenance :

Dr. FOUGHALI Toufik	Président	Prof	Université - El Tarf
Dr. ARROUCI Soumia	Rapporteur	MCB	Université -El Tarf
Dr. HAFS Ali	Examineur	MCA	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2021/2022

## **REMERCIEMENTS**

*الحمد لله رب العالمين*

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Madame **ARROUCI Soumia**, Maître de conférence «B» à l'Université Chadli Bendjedid El- Tarf, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier également Monsieur. **FOUGHALI Toufik** professeur à l'Université Chadli Bendjedid El- Tarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur. **HAFS Ali**, Maître de conférence «A» à l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce mémoire :*

❖ *À ma chère mère **WARDA***

❖ *À mon chère père **TAIBE***

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard de me soutenir et de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

❖ *À mes frères : **ADEL, KHALED, MARWAN***

❖ *A mes sœur : **RIMA, NABILA***

*Pour se soutiens moral et leurs conseil précieux bout au long de mes études.*

❖ *Aux sources des bonheurs petits*

*bourgeons : **MOHAMED, ADEM, ISHAK, YAKOUB.***

❖ *A mes belles*

*amie : **MANAR, FERYAL, KHAWLA, ZINEB, NOUR, SOMIA, SARA,** et surtout ma douce amie **INES.***

❖ *Atout mes familles*

❖ *Sans oublier mon petit chat qui se promenait avec moi les nuits pendant que je faisais mon mémoire.*

# Table De Matière

---

## Table Des Matières :

Introduction général .....	1
I.1. Généralité sur les nanomatériaux .....	5
I.1.1. Introduction.....	5
I.1.2. Définition des nanomatériaux :.....	5
I.1.3. Les approche d'élaboration des nanomatériaux.....	6
I.1.4. Les procédés de fabrication des nanomatériaux .....	7
I.1.5. Les familles des nanomatériaux .....	8
I.1.5.1. En termes de structure.....	8
I.1.5.2. En termes de composition.....	9
I.1.6. Les effets du changement de taille sur les propriétés du matériau.....	11
I.1.7. Les propriétés des nanomatériaux.....	13
I.1.7.1. Les propriétés physiques .....	13
I.1.7.2. Les propriétés chimiques.....	13
I.1.7.3. Propriétés mécaniques.....	13
I.1.7.4. Propriétés électriques .....	13
I.1.7.5. Propriétés optiques .....	14
I.1.7.6. Propriétés de transfert thermique .....	14
I.1.7.7. Propriétés de barrière .....	14
I.1.7.8. Inflammabilité .....	14
I.1.7.9. Propriétés magnétiques .....	14
I.1.7.10. Propriétés catalytiques .....	14
I.1.8 . Les applications des nanomatériaux .....	15
I.2. Procédé de fabrication des poudres.....	16
I.2.1. Le broyage mécanique à haut énergie .....	16
I.2.1.1. Introduction.....	16
I.2.1.2. Définition de broyage mécanique à haute énergie .....	17
I.2.1.3. Principe .....	18
I.2.1.4. Différents broyeurs utilisés .....	19
I.2.1.5. Procédé de mécano synthèse .....	22
I.2.1.6. Les paramètres impliqués dans le mécano synthèse.....	22
I.2.1.7. Avantages et les inconvénients de broyage à haut énergie.....	25

# Table De Matière

---

I.2.2.La méthode conventionnelle (Frittage) .....	25
I.2.2.1. Introduction.....	25
I.2.2.2. Définition.....	25
I.2.2.3. Types de frittage.....	26
I.2.2.3.1.Frittage en phase solide .....	26
I.2.2.3.2.Frittage avec phase liquide.....	26
I.2.2.4.Principe.....	27
I.2.2.4.1. La zone de préchauffage .....	27
I.2.2.4.2. La zone de frittage.....	27
I.2.2.4.3. La zone de refroidissement .....	27
I.2.2.5. Les étapes de frittage .....	28
I.2.2.6. Les paramètres influence sur le frittage.....	29
I.2.2.6.1.Température .....	29
I.2.2.6.2.La durée de frittage .....	29
I.2.2.6.3.Atmosphère de frittage.....	29
I.2.2.6.4.Grosseurs des grains.....	30
I.2.2.7. Les avantage de frittage .....	30
I.3. Etude du système d'alliage intermétallique Fe-Al-Cr.....	30
I.3.1. Introduction.....	30
I.3.2.Etat des connaissances sur le fer, l'aluminium, le chrome et leurs alliages .....	31
I.3.3. Les propriétés des alliages Fer,Aluminium, Chrome .....	32
I.3.4. Etude de Diagramme d'équilibre Fe-Al-Cr.....	33
I.3.4.1. Diagramme d'équilibre Fe-Cr .....	33
I.3.4.2. Diagramme d'équilibre Fe –Al : .....	34
I.3.4.3. Diagramme d'équilibre Al-Cr .....	35
I.3.4.4. Diagramme ternaire Fe-Al-Cr .....	36
I.3.5. Elaboration des matériaux nanostructures Fe-Al-Cr par mécano synthèse .....	37
I.4. Conclusion .....	37
II.1.Elaboration.....	43
II.1.1. Le dosage .....	43
II.1.2. Le broyage .....	43
II.1.3. Frittage .....	44
II.2. Technique de caractérisation .....	45
II.2.1. Microscope électroniques à balayage.....	45

# Table De Matière

---

II.2.2. Diffraction des rayons X .....	46
II.2.2.1. But de diffraction des rayons X .....	46
II.2.2.2. Principe DRX.....	47
II.2.2.3. Méthode de Rietveld.....	47
II.2.2.3.1. Profils des raies de diffraction .....	48
II.2.2.3.2 Contribution Instrumentale .....	48
II.2.2.3.3. Analyse microstructurale .....	49
II.2.2.3.4. Méthodes d'ajustement de profils .....	50
II.3. Conclusion .....	53
III.1. Elaboration par Broyage mécanique à haute énergie .....	56
III.1.1. Morphologie des particules de poudre .....	56
III.1.2. Analyse des diffractogrammes de rayons X .....	58
III.1.2.1. Analyse structurale .....	61
III.1.2.2. Analyse microstructurale.....	62
III.2. Elaboration par traitement thermique.....	65
III.2.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X .....	65
III.2.1.1. Analyse structurale .....	67
III.2.1.2. Analyse microstructurale.....	67
III.3. Conclusion.....	68
Conclusion.....	72



## Liste des figures

### *Liste des figures :*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b>	Exemples d'objets fabriqués ou présent dans la nature dans une échelle de taille en nanomètre.	<b>6</b>
<b>Figure I.2</b>	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b>	Les quatre familles des nanomatériaux en termes de structure.	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Particule de TiO <sub>2</sub> (une échelle micrométrique formée de particules nanométrique est utilisées pour plus de clarté)	<b>10</b>
<b>Figure I.5</b>	Illustration schématique de nanotubes de carbone mono paroi et multi paroi.	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b>	Image MEB caractérisant le même échantillon de carbure de silicium (sic) constitué entièrement nano fil.	<b>11</b>
<b>Figure I.7</b>	Evolution rapport surface/volume (en bleu) et la fraction d'atomes présents a la surface de la particule (en rouge) en fonction du diamètre de la particule.	<b>12</b>
<b>Figure I.8</b>	Diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entrainant une augmentation du rapport surface/volume.	<b>13</b>
<b>Figure I.9</b>	Température de fusion de l'or en fonction de la taille de l'agrégat.	<b>13</b>
<b>Figure I.10</b>	Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage.	<b>19</b>
<b>Figure I.11</b>	Evolution des tailles de particules d'une poudre de Ni-Ti en fonction du temps de broyage.	<b>19</b>
<b>Figure I.12</b>	Broyeur Attriteur	<b>20</b>
<b>Figure I.13</b>	Broyeur horizontal	<b>20</b>
<b>Figure I.14</b>	Broyeur vibratoire	<b>21</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.15</b>	Broyeur plantaire	<b>21</b>
<b>Figure I.16</b>	Différents types de frittage.	<b>27</b>
<b>Figure I.17</b>	Illustration des opérations séquentielles dans un four de frittage.	<b>28</b>
<b>Figure I.18</b>	Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme.	<b>29</b>
<b>Figure I.19</b>	Diagramme d'équilibre Fe-Cr	<b>35</b>
<b>Figure I.20</b>	Diagramme binaire Fe-Al	<b>36</b>
<b>Figure I.21</b>	Diagramme binaire Al-Cr	<b>36</b>
<b>Figure I.22</b>	Diagramme d'équilibre d'alliage ternaire Fe-Al-Cr	<b>37</b>
<b>Figure II.1</b>	Broyeur plantaire (FRITSH PULVERSITTE).	<b>45</b>
<b>Figure II.2</b>	Four de type « Heraeus ».	<b>45</b>
<b>Figure II.3</b>	Cycle de traitement de frittage.	<b>45</b>
<b>Figure II.4</b>	Schéma de microscope électronique a balayage.	<b>46</b>
<b>Figure II.5</b>	Principe de diffraction des rayons X.	<b>48</b>
<b>Figure III.1</b>	Evolution de la morphologie des particules de poudre du mélange Fe Al Cr broyé pendant différentes temps de broyage 1,8,16,24h	<b>57</b>
<b>Figure III.2</b>	Evolution de défractogrammes des rayons X du mélange Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> en fonction du temps de broyage	<b>60</b>
<b>Figure III.3</b>	L'affinement Rietveld de spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudre Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> pendant 1h	<b>61</b>
<b>Figure III.4</b>	L'affinement Rietveld de spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudre Fe Al Cr pendant 8h	<b>61</b>
<b>Figure III.5</b>	L'affinement Rietveld de spectre de diffraction de rayons X	<b>62</b>

## Liste des figures

	du mélange de poudre Fe Al Cr pendant 16h	
<b>Figure III.6</b>	L'affinement Rietveld de spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudre Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> pendant 24h	<b>62</b>
<b>Figure III.7</b>	Evolution du paramètre cristallin de la phase FeAlCr en fonction du temps de broyage	<b>63</b>
<b>Figure III.8</b>	L'évolution de la taille moyenne des cristallins, D et le taux de microdéformation, $\tau$ , de la phase FeAlCr en fonction de temps de broyage.	<b>64</b>
<b>Figure III.9</b>	Evolution de la densité de dislocation, de la phase FeAlCr en fonction de temps de broyage	<b>65</b>
<b>Figure III.10</b>	Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> réalisé avant et après le frittage en fonction de temps de broyage	<b>67</b>
<b>Figure III.11</b>	Affinement Rietveld du diffractogrammes de rayons X Du mélange Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> réalisé après frittage et broyé pendant 24h	<b>68</b>

*Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Les domaines et application	<b>15</b>
<b>Tableau I.2</b>	Caractéristique des différents des types de broyeur	<b>22</b>
<b>Tableau I.3</b>	Présent les propriétés d’alliage ternaire Fe-Al-Cr	<b>33</b>
<b>Tableau II.1</b>	Les poudres utilisées	<b>44</b>
<b>Tableau.III.1</b>	Entalpie de formation des différents couples dans le système Fe-Al-Cr	<b>60</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les paramètres structuraux et microstructuraux des poudres Fe Al Cr broyés à différentes durées 1,8,16,24h	<b>66</b>
<b>Tableau III.3</b>	Les paramètres cristallins de la phase FeAlCr réalisé après frittage et broyé pendant 24h	<b>68</b>
<b>Tableau III.4</b>	la taille moyenne des cristallites, D, et du taux de microdéformations, $\tau$ , de la phase FeAlCr réalisée après frittage et broyé pendant 24 h.	<b>68</b>
<b>Tableau III.5</b>	La densité de dislocation de la phase FeAlCr réalise après frittage et broyé pendant 24h	<b>69</b>

### *Liste des symboles*

BCC : cubique centrée

CFC : cubique à face centrée

Ar : Argon

a : Paramètre cristallin

b : Paramètre cristallin

c : Paramètre cristallin

r : Rayon atomique

ASTM : American Society for Testing and Materials

ICSD : International Crystallographic Structure Data

Maud : Materials Analysis Using Diffraction

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

I : Intensité

$\lambda$  : Longueur d'onde

h : Indice de Miller

k : Indice de Miller

l : Indice de Miller

dhkl : Distance interatomique

$2\Theta$  : Position angulaire du pic

h(x) : Profil expérimental

f(x) : Fonction instrumentale

g(x) : Profil de microstructure de l'échantillon

H : Largeur à mi-hauteur

G( $2\Theta$ ) : Fonction gaussienne

L( $2\Theta$ ) : Fonction lorentzienne

$\Omega(2\Theta)$  : Fonction de Voigt



## Liste des symboles

---

$\beta_L$  : Largeur intégrale de composante lorentzienne

$\beta_G$  : Largeur intégrale de composante gaussienne

$\Gamma_L$  : Largeur à mi-hauteur lorentzienne

$\Gamma_G$  : Largeur à mi-hauteur gaussienne

$\beta$  : Largeur intégrale

# Introduction générale

## Introduction général

Les nanomatériaux ou bien les matériaux nanostructurés sont des matériaux solides constitués partiellement ou totalement de nano-objets dont leur taille varie suivant un spectre de dimension nanométrique allant de 1nm jusqu'à 100 nm [1]. Grâce à cette particularité, les nanomatériaux acquièrent de nouvelles propriétés (physique, chimique, mécanique...). Ces matériaux peuvent se présenter sous plusieurs formes : les amas, les monocouches, les matériaux tridimensionnel, les monocouches superficielle.

L'élaboration des nanomatériaux repose sur deux approches, approche ascendante (bottom-up) et approche descendante. L'approche ascendante consiste à construire des structures atome par atome ou molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Parmi les techniques utilisant cette approche, on peut citer les procédés physiques (ablation laser, dépôt épitaxie, PVD, pulvérisation cathodique) et les procédés chimiques (sol-gel, la méthode hydrothermale, CVD) [2]. L'approche descendante consiste à élaborer des nanomatériaux à l'aide des différentes techniques de miniaturisation adaptées. Citons à titre d'exemple la consolidation et la densification de poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie. C'est ce dernier volet que nous avons choisi de mettre en œuvre pour la synthèse d'un matériau nanostructuré à base du fer, aluminium et du chrome.

Le broyage à haute énergie est défini comme étant un procédé de synthèse de poudres nanostructurés à partir d'un mélange de poudre de différents constituants. L'opération de broyage se déroule généralement à sec dans un broyeur à haute énergie équipé d'un conteneur contenant de la poudre et de billes. Suite au mouvement relatif des billes, les particules de poudre s'entrechoquent entre elles et avec les parois de conteneur conduisant à un affinement de celles-ci et l'obtention de poudres nanométriques souvent homogènes [3, 4].

Le frittage est un procédé complexe qu'il conviendra de maîtriser dans le but d'obtenir des pièces denses présentant la plus faible granulométrie possible. C'est l'opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente pour résister aux contraintes rencontrées. On peut diviser le processus de frittage en deux stades : il y a d'abord formation de zones de raccordement, appelées « ponts » de soudure ou « cous », entre particules en contact, puis disparition progressive de la porosité résiduelle.

Les alliages FeAl sont les intermétalliques de la famille des aluminures à avoir été abondamment étudiés depuis les années 60. Ces alliages fer-aluminium possèdent des

# Introduction général

---

avantages particuliers : matières premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. Si jusque là les études portaient essentiellement, pour les aluminures, sur des alliages intermétalliques binaires [5], l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 90. L'idée émerge alors d'essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages FeAl par l'ajout de chrome. Le but est alors d'obtenir un matériau d'une excellente résistance à la corrosion, plus résistant à haute température, et en particulier avec des propriétés mécaniques plus stables en fonction de la température

Notre travail de mémoire porte sur l'élaboration du mélange de poudre fer, aluminium et chrome ( $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$ ) par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire de type FRITSH PULVERSITTE 7. L'opération du broyage se déroulera sous atmosphère contrôlée d'argon suivant plusieurs durées de broyage (1h, 8h, 16h, 24h). Dans le but d'étudier la stabilité de la nanostructure à température, nous avons choisi de prélever des échantillons du mélange  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  broyé à 24h et les fritter à  $450^\circ\text{C}$ .

Afin de caractériser les différents mélanges ainsi élaborés, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation : microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X en utilise le programme d'affinement Maud qui basée sur la méthode de Retveild.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres : nous commençons par une introduction générale

➤ Le premier chapitre : contient rappel de quelque notion sur les nanomatériaux leur approche d'élaboration, leurs familles et leur propriété. Ainsi que le procédé de synthèse de poudre qui nous utilisé c'est le broyage à haut énergie leur principe, les types de broyeur utilisé, et leur paramétré impliqués dans la mécanosynthèse. Ce procédé associer par un autre mécanisme c'est le frittage. Afin de ce chapitre nous apprendrons à connaître le système ternaires Fe-Al-Cr et leur diagramme d'équilibre spécifique.

➤ Deuxième chapitre : consacré les conditions de procédé de broyage à haute énergie et le frittage. Après, nous apprendre à connaître les techniques utilisé tell que microscope électronique à balayage et diffraction de rayons X.

➤ Troisième chapitre : ce chapitre est une discussion des résultats obtenus par diffraction de rayons X qui nous permettent d'étudier la structure ainsi que programme

# Introduction général

---

d'affinement Maud, d'autre part on utilise MEB pour une étude morphologique de l'échantillon.

Notre mémoire est étoffée par conclusion générale et des perspectives de recherches.

## Référence de l'introduction générale

[1] S. C. Tjong, H. Chen, Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88

[2] R.W.Siegel, Argonne National Laboratory, 1994.

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

[4] C. Suryanarayana, Marcel Dekker, USA, 2004.

[5] Xiaolin Li, Anke Scerf, Martin Heilmaer and Frank Stein Journal of Phase equilibria and diffusion Vol . 37 N 2-2016.

# Chapitre I :

# Synthèses bibliographique

---

*Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons de façon générale, trois parties. La première est consacrée aux nanomatériaux, leur structure, propriétés et leurs classifications. La seconde partie concerne le développement des méthodes d'élaboration des nanomatériaux en particulier le broyage à haut énergie et le frittage. Dans la dernière partie, nous apprendrons à connaître les travaux antérieurs effectués sur le système ternaire Fe-Al-Cr.*

---

## I.1. Généralité sur les nanomatériaux

### I.1.1. Introduction

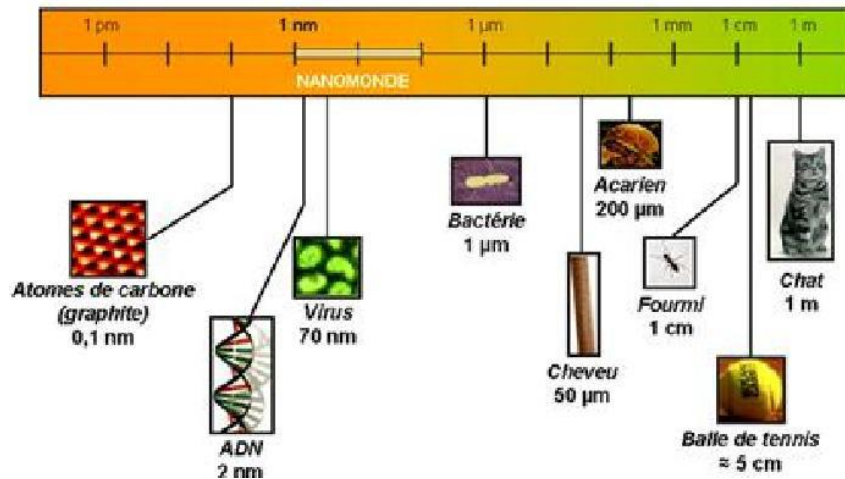
Les nanomatériaux sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise typiquement, mais non exclusivement, entre 1 et 100 nanomètres. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment de nouvelles applications technologiques [1].

Les propriétés des nanomatériaux varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient. [2]

En raison des nombreuses applications innovantes que laissent entrevoir ces propriétés physiques, chimique ou biologique, les nanomatériaux représentent un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion.

### I.1.2. Définition des nanomatériaux :

Après le développement spectaculaire de la microphysique, c'est-à-dire des processus et des composants qui sont à l'échelle du millionième de mètre, on voit se dessiner de nouvelles perspectives qui concernent des systèmes cent fois à mille fois plus petits : les nanoparticules. Celles-ci sont de minuscules grains solides, de quelques nanomètres de diamètre, qui comportent un nombre réduit d'atomes et dont une bonne fraction est localisée en surface. Par définition, les « nanomatériaux » sont des matériaux [3 - 4], dans lesquels la principale dimension de la microstructure est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales, telles que l'orientation du réseau cristallin, la densité atomique ou la composition chimique varient à l'échelle nanométrique. Ils constituent d'objets - des nanoparticules, des nano fibres, des nanotubes, des couches minces - dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres donc en dessous de la taille moyenne d'un virus. D'une autre manière, et selon l'organisation internationale de normalisation (ISO), un nanomatériau est défini comme un « matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique.



**Figure I.1** : Exemples d'objets fabriqués ou présent dans la nature dans une échelle de taille en nanomètre.

### I.1.3. Les approche d'élaboration des nanomatériaux

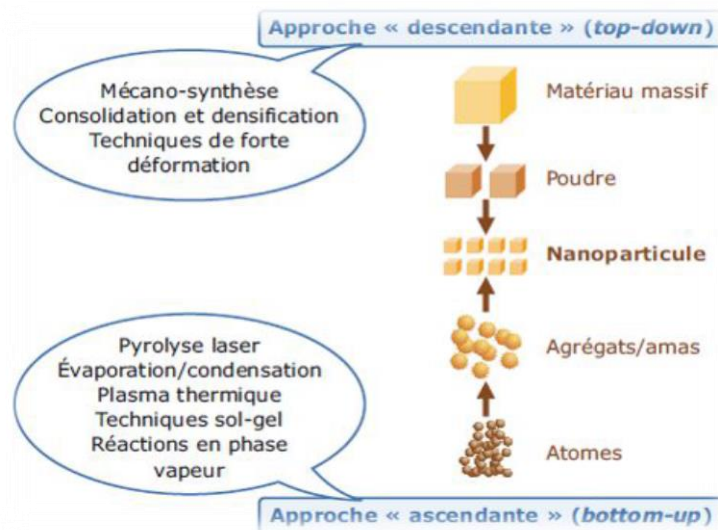
Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanotechnologies :

La première qualifiée l'approche descendante (**Top down**), c'est-à-dire du haut en bas, consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Adoptent une certaine « force » (par exemple, force mécanique, laser) pour briser les matériaux en vrac en nanoparticules. Une méthode populaire consiste à séparer mécaniquement les matériaux en vrac en nanomatériaux, le « mécanosynthèse ». Cette approche entraîne des difficultés à produire en grande quantité des systèmes nanométriques, car elle implique une augmentation exponentielle des coûts de fabrication. L'approche top down a pu obtenir beaucoup de succès dans plusieurs cas, tel que la micro-électronique qui est devenue aujourd'hui peut être le meilleur exemple. Elle permet d'acquérir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibre) Tandis que le développement continue de pousser les limites de l'approche top-down cette évolution est néanmoins associée a une croissance exponentielle en terme de cout qui est liée la production industrielle. Cette limitation économique ainsi que les différents défis comme la réalisation des nano-objets avec une perfection a l'échelle atomique et l'incorporation de matériaux avec des propriétés chimiques et fonctionnelles distinctes, ont suscité de grands efforts fournis par une large communauté scientifique afin de développer de nouvelles stratégies pour satisfaire la demande concernant les structures à l'échelle nanométrique[5-8].

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

A l'opposé, l'approche ascendante (**Bottom-up**) (du bas vers le haut) est une approche constructive qui assemble hiérarchiquement des structures en partant du niveau moléculaire ou atomique (figure I.2). Dans cette seconde approche, on distingue 2 procédés d'organisation, l'auto assemblage chimique et l'assemblage physique [9].

- ❖ **L'auto-assemblage chimique** qui recouvre en partie la nano chimie permet la conception de nanomatériaux aux propriétés physico-chimiques nouvelles ainsi que la fonctionnalisation de ces nanomatériaux pour varier leurs actions. Les domaines d'applications sont très étendus : catalyseurs, nano magnétisme, électronique moléculaire, optique.
- ❖ **L'assemblage physique** concerne la manipulation atome par atome sous microscopie électronique.



**Figure I.2** : Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.

## I.1.4. Les procédés de fabrication des nanomatériaux

### ➤ Par voie physique

Il ya plusieurs méthodes pour élaborer les nanoparticules [10] : soit par une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de microondes sur des poudres de taille millimétrique. On utilise la voie PVD (Physico-Vapor-Déposition) pour obtenir des couches minces d'épaisseur nanométrique ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique.

## ➤ **Par voie chimique**

La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques.

## ➤ **Par voie mécanique**

La technique dite de mécano synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nano cristaux et de nanostructures. Un des avantages des méthodes mécaniques est de pouvoir s'appliquer aux poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants.

## **I.1.5. Les familles des nanomatériaux**

### **I.1.5.1. En termes de structure**

On peut distinguer 04 familles (classes) de nanomatériaux : les amas ou agrégats), multicouches, les monocouches superficielles ou incluses, et les matériaux tridimensionnels [11], [12].

#### ***a- Les amas (ou agrégats)***

À zéro dimension qui signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace. Ceci correspond à la définition des nanoparticules (les nanoparticules sont des particules de taille inférieure à 100 nm).

#### ***b- Les monocouches***

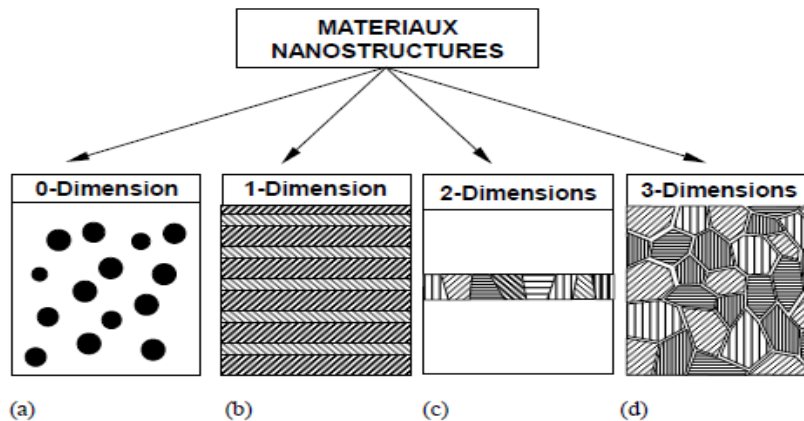
Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nano fils et les nanotubes.

## c- *Les monocouches superficielles*

Ou incluses (à deux dimensions) qui sont des matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais par projection plasma ou voie électrochimique.

## d- *Les matériaux tridimensionnels*

Sous forme compacte comme dans les céramiques.



**Figure I.3** : Les quatre familles des nanomatériaux en termes de structure.

## I.1.5.2. En termes de composition

Les nanomatériaux manufacturés sont regroupés en deux grandes catégories : les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

### A) Les nano-objets

Peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, de par leurs propriétés (mécanique, électronique, piézoélectrique, etc.) exceptionnelles font partie d'une catégorie d'objets à part tant leur potentiel d'applications est très vaste. Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur pour les réactions chimiques, comme vecteurs pour transporter des médicaments au niveau des cellules cibles, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...), soit en vue d'élaborer des matériaux.

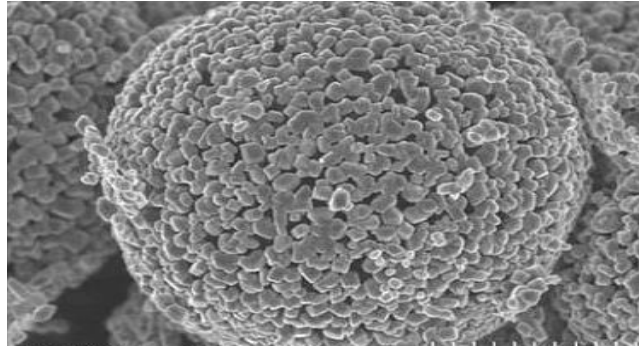
#### ➤ *Nanoparticules*

Sont des éléments constitutifs de la nanotechnologie, elles constituent un secteur commercialement important du marché des nanotechnologies. La mise au point des techniques de synthèse de nanoparticules permet de préparer sous cette forme une grande

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

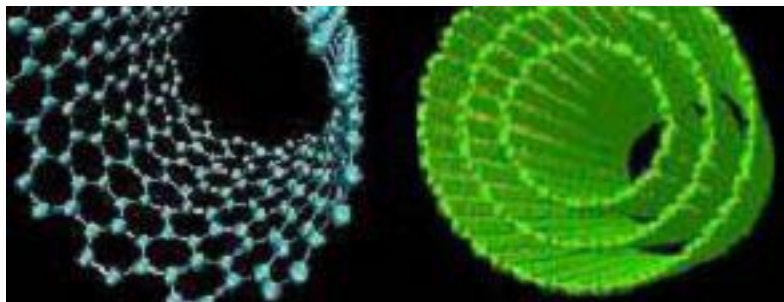
diversité de produits: or, argent, silice, oxyde de titane, carbone (fullerènes) et de nombreux type de semi-conducteur.



**Figure I.4 :** Particules de  $\text{TiO}_2$  (une échelle micrométrique formée de particules nanométriques est utilisées pour plus de clarté).

### ➤ *Nanotubes de carbone(NTC)*

Représentent une nouvelle forme cristalline (Allotropie) du carbone. Les NTC sont formés de cylindres de feuillets de graphite enroulés sur eux –mêmes en une ou plusieurs couches. Leur synthèse nécessite normalement l'utilisation d'un catalyseur métallique. Leur diamètre peut varier d'un à quelques dizaines de nanomètres et peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur. Étant chimiquement et thermiquement très stables, les NTC sont de bons conducteurs thermiques, démontrent une forte capacité d'absorption moléculaire de même que des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon leur mode de synthèse.



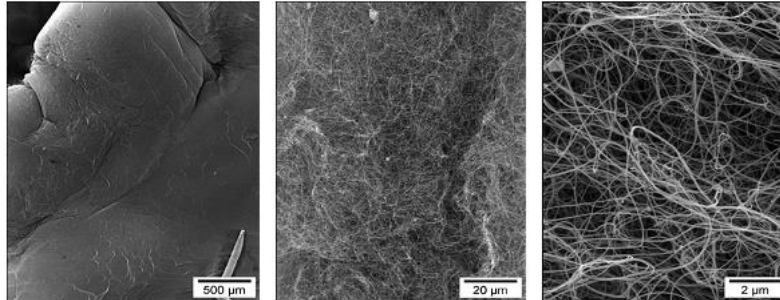
**Figure I.5:** Illustration schématique de nanotubes de carbone mono paroi et multi parois.

### ➤ *Nanotubes inorganiques*

Des nanotubes de composition différente ont été Synthétisés dans le but de créer des structures tubulaires aux propriétés nouvelles et adaptées. Parmi les nanotubes non carbonés (inorganiques) synthétisés récemment, les oxydes métalliques tels que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , etc.

## ➤ *Nano fils*

Sont des nano-objets dont le diamètre est bien plus petit que sa longueur. Typiquement, le terme de nano-fil définit ainsi un objet cylindrique de diamètre compris entre quelques nanomètres jusqu'à 100 nm a pour une longueur de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques microns.



**Figure I.6 :** Images MEB caractérisant le même échantillon de carbure de silicium (SiC) Constitué entièrement de nano fil.

## **B) Matériaux nanostructure**

On appelle «**nanostructures**» les nanomatériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à des dimensions nanométriques [13].

### ➤ *Nanostructures en surface*

La réalisation d'un revêtement à partir de nano couches élémentaires ou de multi nano-couches permet de doter la surface de propriétés préalablement déterminées (résistance à l'érosion, résistance à l'oxydation, revêtements hydrophobes, résistance à l'abrasion, etc.) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence (Tribologie), de résistance à la corrosion et de propriétés optiques et/ou électroniques.

### ➤ *Nanostructures en volume*

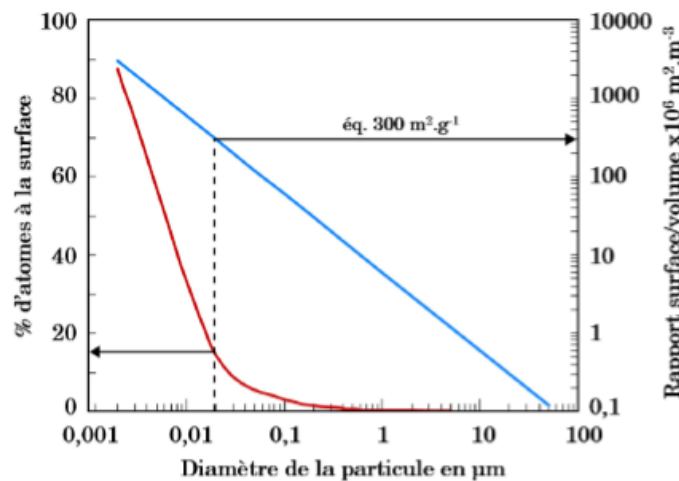
Ce sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure) bénéficient de propriétés physiques particulières (céramique plus ductile par exemple, propriétés optiques, diélectriques améliorées) et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques méso poreuses par ex.).

## **I.1.6. Les effets du changement de taille sur les propriétés du matériau**

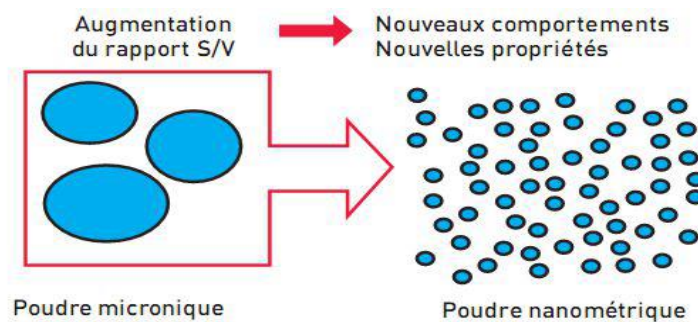
L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Lorsqu'une

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

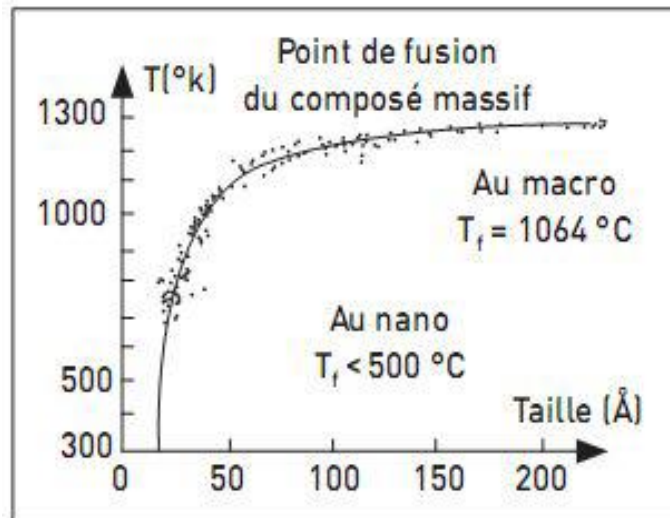
particule est une taille macroscopique, ces propriétés physiques et chimiques découlent du matériau qui la constitue : on appelle cela l'effet de volume. Mais quand on diminue la taille d'un matériau, par exemple du micron au nanomètre (Figure I.7), une des conséquences immédiates est l'augmentation des rapports surface sur volume. Les effets de la surface ne sont donc plus négligeables vis-à-vis de ceux de volume. Par exemple, dans les agrégats de nickel de 150 atomes, 63% des atomes sont à la surface. Cela a des conséquences majeures, notamment sur les propriétés physico-chimiques. Par exemple, l'or massif à une température de fusion dépassant les 1000°C, mais si on diminue la taille des agrégats d'or vers des tailles de l'ordre du nanomètre, la température de fusion s'abaisse jusqu'à environ 500 °C. Dans tous les cas, les matériaux obtenus ne sont pas nécessairement stables. Les nanoparticules peuvent ainsi présenter des structures cristallographiques exotiques, des morphologies spécifiques, des phases thermodynamiques non usuelles ou être influencées.



**Figure I.7 :** Evolution du rapport surface/volume (en bleu) et de la fraction d'atomes présents à la surface de la particule (en rouge) en fonction du diamètre de la particule.



**Figure I.8 :** Diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entraînant une augmentation du rapport surface sur volume.



**Figure I.9 :** Température de fusion de l'or en fonction de la taille de l'agrégat. La diminution de la taille cause une forte baisse de la température de fusion du matériau ( $1\text{\AA}=10\text{-}1\text{nm}$ ).

### I.1.7. Les propriétés des nanomatériaux

La caractérisation des nanomatériaux [14] implique la détermination de plusieurs paramètres physicochimiques

#### I.1.7.1. Les propriétés physiques

Pour les caractérisations physiques en cite : La taille, la forme, la surface spécifique et le rapport entre largeur et hauteur et aussi l'aspect lisse ou en relief de la surface. Concernons la structure, y compris la structure cristalline et les défauts du cristal. Leur degré de solubilité.

#### I.1.7.2. Les propriétés chimiques

On cite : la structure moléculaire, la composition, y compris la pureté, les impuretés, additifs connus et la chimie de surface [15-17].

#### I.1.7.3. Propriétés mécaniques

L'effet de la nanostructure peut se traduire par un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux peuvent ainsi permettre d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité, car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes. Il faut également noter l'effet de renfort dans les composites (absorption d'énergie, déviation des fissures, etc.) [18], [19].

#### I.1.7.4. Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique

la conductivité électrique de matériaux réputés isolants, et ce à des taux de charges extrêmement faible, notamment lors de l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC).

### **I.1.7.5. Propriétés optiques**

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

### **I.1.7.6. Propriétés de transfert thermique**

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'alumine ou d'oxyde de zinc peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs (nano fluides).

### **I.1.7.7. Propriétés de barrière**

Dans les nano-composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent.

### **I.1.7.8. Inflammabilité**

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion.

### **I.1.7.9. Propriétés magnétiques**

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux.

### **I.1.7.10. Propriétés catalytiques**

La différence des propriétés catalytiques entre le matériel massif et le nano-matériel manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or. L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. Les expériences montrées que les nanoparticules d'or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO).cette réaction est observée pour de nanoparticule d'or inférieur à 5 nm.

## I.1.8. Les applications des nanomatériaux

Tableau I.1 : Les domaines et application

Secteur d'activité	Exemples d'applications actuelles et envisagées
Automobile aéronautique et espace	matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets découler, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs déglace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables.
Electronique et communication	mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapide ; technologies sans fil ; écrans plats.
Chimie et matériaux	pigments ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres anti-salissures et autonettoyante ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants ; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) ; couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique.
Pharmacie biomédical et biotechnologie	médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux; régénération des os et des tissus ; kits d'autodiagnostic.
cosmétique	crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice plus abrasives ; maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue.
santé	appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nano détection ; tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio activité ; capteurs multifonctionnels ; analyses d'ADN ; membranes pour dialyse ; destruction de tumeurs par chauffage ; thérapie génique : nano vecteurs pour transfert de gènes ;

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

	microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses.
Energie	cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; photosynthèse artificielle (énergie «verte») ;
Environnement et écologie	diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale ; récupération et recyclage des ressources existantes ; analyseurs chimiques spécifiques.
Défense	détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.
Secteur manufacturier	ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique.

### I.2. Procédé de fabrication des poudres

#### I.2.1. Le broyage mécanique à haut énergie

##### I.2.1.1. Introduction

L'élaboration de poudres nanostructures et/ou de poudres dont la taille des particules est nanométrique (poudres ultrafines) repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées, on cite le broyage à haute énergie (Mécanosynthèse),... Cette dernière a été utilisée au cours des 30 dernières années pour traiter plusieurs matériaux, notamment des alliages de poudres métalliques, des composites, des intermétalliques et des céramiques pouvant donner des matériaux monocristallins ou amorphes. Son utilisation commerciale apparait au milieu des années 60 après que Benjamin et ses collaborateurs [20] aient produit des poudres de

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

superalliage renforcées par la technique de la dispersion d'oxydes en utilisant un procédé dénommé (broyage/mélange). Le terme « mécanosynthèse » [21-22] n'apparaît qu'à la fin de même décennie ; il a été établi par Ewan.C.Mac.Queen et breveté par international Nickel Company. Selon Benjamin, la mécanosynthèse est un procédé de broyage à haute énergie, [23-24] réalisé à sec, permettant de produire des poudres composites métal-matrice à microstructure contrôlée. Elle se produit par soudure et fracture successives de particule d'un mélange contenant des poudres métalliques et non métalliques sous l'impact à haute énergie des boulets du broyeur. Bien que limitée, cette définition était bien adaptée à l'usage de cette technique à l'époque. Elle semble aujourd'hui trop contraignante, du fait qu'un grand nombre de matières peuvent être traitées par des broyeurs à haute énergie. Cette ancienne définition n'est pas non plus adaptée car l'utilisation du traitement à sec entre en conflit avec des exemples de traitement par voie humide de certains matériaux. Une définition plus large a été proposée par Schwarz, pour qui la mécano synthèse est une technique de broyage à boulets à haute énergie utilisés pour préparer des alliages en poudre à microstructure inégale. D'autre part, le mécano synthèse est tout procédé qui produit la combinaison ou l'alliage de deux ou plusieurs éléments chimiques, en appliquant des méthodes mécaniques de déformation (fraisage, laminage et pressage), qui produit directement ou indirectement l'alliage désiré.

## I.2.1.2. Définition de broyage mécanique à haute énergie

Il a été constaté que cette méthode, appelée alliage mécanique, pouvait produire avec succès des dispersions fines et uniformes de particules d'oxyde ( $AlO_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ThO_2$ ) dans superalliages à base de nickel qui ne pouvaient pas être fabriquées par les méthodes conventionnelles de la métallurgie des poudres [25]. Il s'agit d'un processus de broyage à boulets dans lequel un mélange de poudre placé dans le broyeur est soumis à une collision à haute énergie des billes les sens de rotation du bol et des billes étant opposés, les forces centrifuges sont alternativement synchronisées. Ainsi, le frottement résultait des billes de broyage durcies et du mélange de poudres broyées en roulant alternativement sur la paroi interne [26].

Deux processus différents sont couramment utilisés pour désigner le traitement des particules de poudre dans les broyeurs à haute énergie [27]. Alliage mécanique (**Mechanical Alloying**) qui décrit le processus lorsque des mélanges de poudres (de différents métaux ou alliages/composés) sont broyés ensemble ou les poudres initiales ont des compositions

déférentes de celle primaires et consiste à broyer, suffisamment longtemps avec une énergie suffisante et de (**Mi**chancial **Milling**)ce procédé permet d'obtenir, au bout de durées de broyage relativement courtes.

### I.2.1.3. Principe

La technique de mécano synthèse consiste à mettre du 'solides –solides' (en générale sous forme de poudre), et les outils de broyage (billes ou tiges d'acier ou de tungstène) dans un récipient en acier (ou autres) inoxydable, et broyé pendant une durée déterminée. Lors du broyage, les particules de poudre peuvent être piégées entre 2 billes ou entre une bille et les parois d'une jarre, et grâce à l'énergie apportée par le broyeur, les particules sont soudées entre elles, fracturées et ressoudées à plusieurs reprises. Dans le cas d'un mélange de deux ou plusieurs produits, lors du broyage [28], ces dernières vont se mélanger et se lier entre elles pour produire un produit fini sous forme d'une poudre. Ce processus peut être divisé en trois étapes :

#### ➤ Première étape

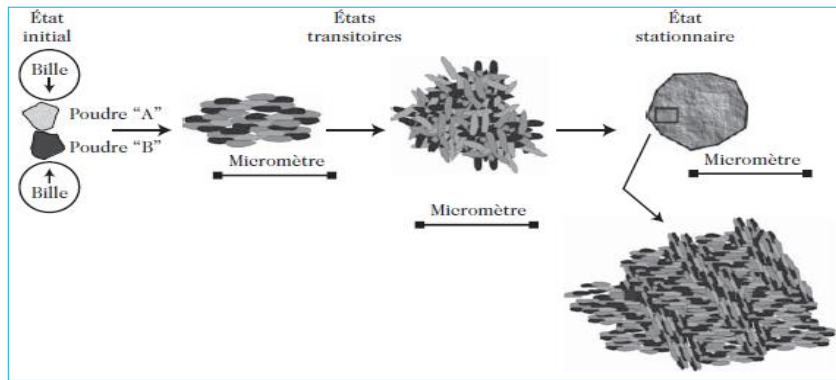
Les particules se réarrangent et se remplissent, les particules glissent les unes sur les autres avec un minimum de déformation et de fractures, ce qui induit à une réduction de la taille des particules ainsi la modification de leurs formes.

#### ➤ La seconde étape

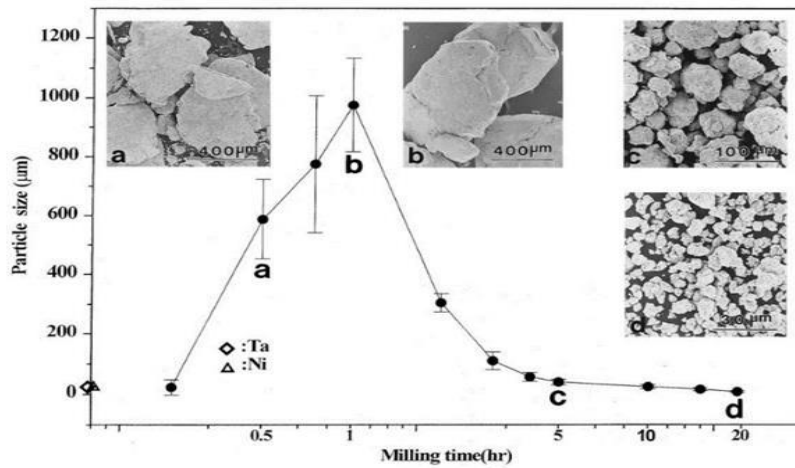
Des déformations élastiques et plastiques sont appliquées sur les particules. Durant cette phase, le phénomène de collage (soudage à froid) est le plus observé, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des particules de poudre à cause de leur agglomération. Il est à noter que dans le processus du mécano synthèse la température peut augmenter en fonction des matériaux broyés. Néanmoins le collage est appelé « soudage à froid » ne pourra pas dépasser les 1000°C.

#### ➤ La troisième étape

Les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation supplémentaire et/ou une fragmentation des particules, ce qui a pour conséquence de réduire la taille des particules. Figure I.10 (Schéma du principe de broyage à haute énergie). Alternance entre déformation plastique, fracture et collage Lorsque le broyage s'effectue sur une durée prolongée, on observe un équilibre entre les deux phénomènes de soudage à froid et de fracturation des articles, ce qui a pour effet de stabiliser.



**Figure I.10** : Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage.



**Figure I.11** : Évolution des tailles de particules d'une poudre de Ni-Ti en fonction du temps de broyage.

### I.2.1.4. Différents broyeurs utilisés

Les différents types de broyeur sont utilisés mais leur fonctionnement repose toujours sur le même principe. Les broyeurs sont utilisés dans l'industrie pour réduire la taille des particules et homogénéiser les poudres. Généralement, les broyeurs restent des outils importants dans la chaîne d'élaboration de divers matériaux. Les particules d'élément pré-alliées, ou d'élément purs, sont broyées au moyen de différents broyeurs.

#### a) Broyeur attriteur ou à friction

L'attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin pour obtenir des alliages mécaniques par broyage. Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant, la capacité des attriteurs utilisés dans le domaine du

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

mécanosynthèse varie entre 10kg à 50 kg, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250 tr/min (voir figure I.12).

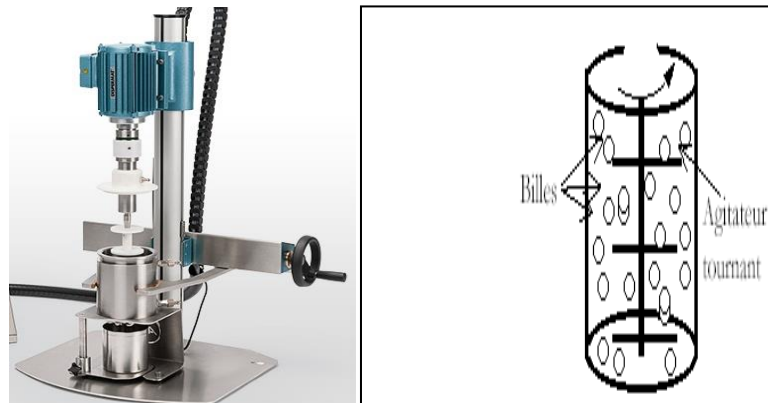


Figure I.12: Broyeur attriteur.

## b) Broyeur horizontal

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes sont placées dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. Le broyeur horizontal permet de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne. Cependant, il est bien plus adapté à la production industrielle qu'en recherche et développement. Le cylindre tourne autour de son axe horizontal. Les effets combinés de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité entraînent la montée et la descente des billes sur les particules de poudre. Pour effectuer un broyage à très haute énergie avec un broyeur horizontal, il faut augmenter la durée de broyage. (voir figure I.13).

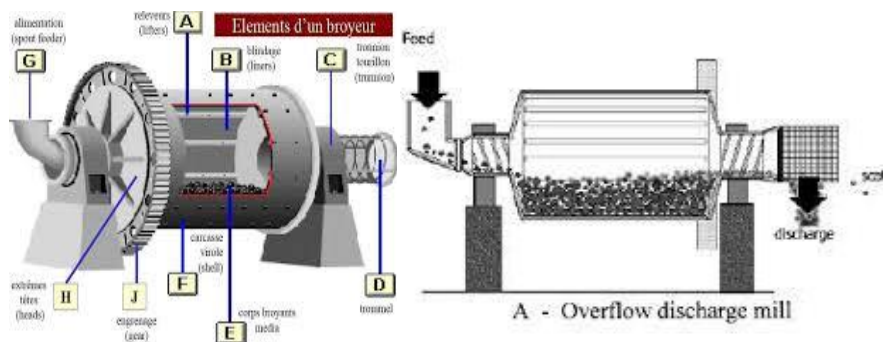


Figure I.13 : Broyeur horizontal.

## c) Broyeur à vibration ou vibratoire (vibratory mill)

Le broyeur vibratoire est constitué d'un bol soumis à un mouvement de vibration à très haute fréquence. Parmi ces types de broyeurs, on peut distinguer ceux qui ont un seul axe de vibration (1D) et qui contiennent en général une seule bille de broyage, et ceux qui vibrent à

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

haute fréquence selon les 3 axes (3D). Il existe plusieurs modèles commercialisés comme Fritsch (pulvérisent 0 pulvérisent 23), Spex 8000 M Shaker Mill (voir figure I.14).

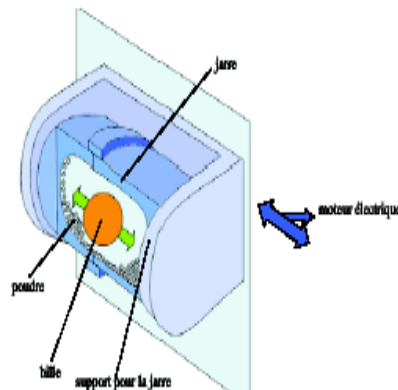


Figure I.14 : Broyeur vibratoire.

## d) Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire de ses jarres. Les jarres, dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des supports tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon  $r$  tournent avec une vitesse angulaire  $\alpha$ , le plateau de rayon  $R$  tourne avec une vitesse angulaire  $\Omega$ . Dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des jarres.

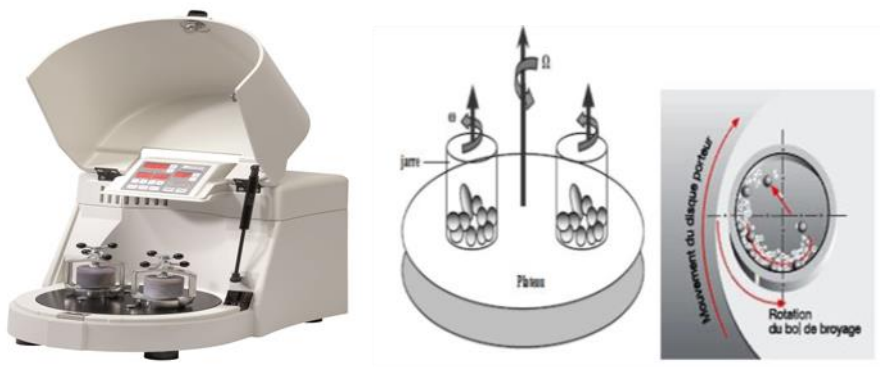


Figure I.15 : Broyeur planétaire.

Pour le broyeur planétaire, il existe 2 modes de broyage : par **mode choc** (impact) et par **mode friction**. Dans le mode par friction, la poudre est piégée entre billes-parois ou billes-billes qui exercent sur elle des forces tangentielles et des forces normales, induisant une réduction progressive de la surface de ses grains. Pour le mode par choc, les grains entrent en collision avec la paroi dont la cinétique est élevée et subit une fragmentation.

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

**Tableau I.2** : caractéristique des différents des types de broyeurs

<b>Paramètres</b>	<b>Attriteur</b>	<b>Planétaire</b>	<b>Vibrant</b>
Nombre des billes	<1000	5-12	4-12
Diamètre des billes (mm)	2-10	10-20	10
Mouvement des billes	Roulement	Roulement+choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	2.5-4	<3.9
Energie cinétique 10 <sup>2</sup> J/bille	<1	1-40	<12
Fréquence de choc (Hz)	>1000	100	200
Puissance (W/g. bille)	<0.001	0.01-0.8	<0.24
Température moyenne de la jarre (°C)	150	50-120	60

## I.2.1.5. Procédé de mécano synthèse

On peut distinguer trois procédés de mécano synthèse :

### ➤ Mécanosynthèse directe

Elle consiste à faire de l'activation mécanique d'une ou plusieurs poudres pour une durée déterminée (courte ou longue durée) jusqu'à l'obtention de produit fini. Le procédé ODS (oxyde dispersion strengthened) fait partie du mécanosynthèse directe.

### ➤ Mécanosynthèse indirecte

Une technique fait coupler entre l'activation mécanique (en générale en courte durée) et un autre procédé.

### ➤ Mécano chimie

Le mécano chimie concerne tout procédé utilise le broyage afin d'initier des réactions chimiques. Le mécano chimie peut être considéré comme procédé de mécano synthèse directe ou de mécano synthèse indirecte.

## I.2.1.6. Les paramètres impliqués dans le mécano synthèse

Le broyage mécanique est processus qui met en jeu 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 [28].

### a) Les paramètres contrôlables

#### ➤ L'énergie des broyeurs

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

Elle dépend le type de broyeur. L'énergie de broyage est élevée lorsque la fréquence des chocs de broyage et la vitesse moyenne du mouvement des billes à l'intérieur des jarres sont élevées qui conduit à l'obtention du produit final en peu temps et de rendement meilleur.

### ➤ **Le rapport massique bill/poudre**

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, pour les broyeurs de grandes capacités tels que l'attriteur, le rapport massique doit être varié de 50/1 à 100/1. Le rapport le plus employé est 10/1 qui correspond à une petite jarre de capacité (30 à 100 cm). Vu de l'existant d'une triple relation proportionnelle entre l'énergie de broyage et les efforts appliqués et la fréquence (nombre de collisions par unité de temps) ; le rapport masse des billes/masse de poudre est élevé et plus le temps nécessaire pour obtenir le produit final est moindre.

### ➤ **La nature des billes et des jarres**

Concernons les billes il faut de type d'acier ou tungstène, leur dimension et leur nombre associé au genre de jarre qui doit être non oxydant, et varie d'un broyeur à un autre.

### ➤ **Temps de broyage**

La durée de broyage est fixée en fonction du type de broyeur utilisé ; c'est-à-dire de la fréquence et de l'intensité des chocs, du rapport de masse bille/poudre ainsi que de la température de broyage.

### ➤ **Le degré de remplissage**

Le degré de remplissage de la jarre avec des billes est un facteur qui diminue l'efficacité du processus qu'il s'agisse d'un remplissage trop faible ou trop grand. Un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes.

### ➤ **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 [28].

### ➤ **Vitesse de broyage**

La vitesse élevée du broyeur fait que les billes se coincent dans les parois du broyeur, ce qui fait monter la température et affecte négativement le produit final.

### b) Les paramètres non contrôlables

#### ➤ L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage

La poudre influence est affectée par le type d'atmosphère [29] qui peut influencer sur leur nature, phase finale et leur taille. Pour éviter la contamination il faut utilisés des gaz inertes (Ar, He) mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. 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. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

#### ➤ La température de broyage

La nature du produit final dépend de la température de broyage [30]. L'augmentation de cette dernière peut être avantageuse dans certains cas car elle favorise le phénomène de diffusion et, par conséquent, provoque l'homogénéisation et la formation d'alliages et la formation d'alliages. Selon la nature du mélange final, différentes températures peuvent être utilisées : l'ambiante (300 k), la température de l'azote liquide (77 k) ou bien une température élevée. La plupart des broyages mécaniques hauts énergie sont réalisés à température ambiante. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide.

#### ➤ La contamination

La contamination est l'un des risques de broyage mécanique qui associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent [31] être arrachées aux outils de broyage (billes et jarres) au cours des chocs. Le degré de contamination est lié au nettoyage des jarres entre chaque utilisation. Pour s'affranchir de ce problème important, nous avons d'abord nettoyé les jarres et ensuite nous les avons placées dans une boîte à gants pour bien les dégazer pendant plusieurs semaines. La pollution par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de nature comparable à celles des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants, sous atmosphère non réactive (argon, Ar, hélium, He) pour éviter la contamination ; ou sous air, azote ou hydrogène pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures, respectivement.

## **I.2.1.7. Avantages et les inconvénients de broyage à haut énergie**

Les avantages de l'utilisation de la mécanosynthèse sont représentés ci-dessous :

- Une finition de surface et une précision élevées sont produites.
- Capacité à usiner des matériaux durs.
- Moins de pression peut être appliquée au travail.
- Capacité à travailler à haute température.
- Offre des dimensions très précises.
- Capacité de fracture n'importe quel type de métal à grande vitesse.
- Il peut produire une surface lisse.

Malgré les grands avantages, il y a des inconvénients :

- Les outils sont très coûteux.
- Les matériaux sont retirés petit à petit, ce qui en fait un processus qui prend du temps.
- L'opération est effectuée avec soin pour éviter les dommages.

## **I.2.2. La méthode conventionnelle (Frittage)**

### **I.2.2.1. Introduction**

Au début du siècle, l'élaboration de la métallurgie des poudres se décompose en deux étapes: le pressage ou la compaction des poudres, puis le frittage ou une consolidation à haute température et sa mise en forme à froid. Les premiers travaux théoriques sur le frittage ont été développés à l'échelle du grain [32-33]. Les poudres des métaux utilisées pour le frittage sont caractérisées par leur composition, leur forme et leur surface spécifique. Ces poudres peuvent être obtenues par plusieurs méthodes : soit mécaniquement, par broyage et concassage de métaux à l'état solide ou par atomisation de métaux à l'état liquide.

### **I.2.2.2. Définition**

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Grâce au processus de frittage, on obtient un produit avec les dimensions voulues et cela en réduisant au maximum le risque de porosité. Le terme « frittage » recouvre une large gamme de

procédés de consolidation de poudres, compactées ou non, sous le simple effet de l'application de l'énergie thermique, suivant l'état physico-chimique et microstructural des poudres de départ, et son évolution avec la température. Le procédé peut se dérouler à l'état solide (frittage en phase solide) ou mettre en jeu la formation de liquide, stable ou transitoire à la température de frittage (frittage avec phase liquide) au cours de ces dernières années d'autres techniques sont apparues telle que le SHS (self-propagation high temperature synthesis), le SLS( selective laser sintering)et le frittage micro-ondes. Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si la composition diffère alors c'est un frittage réactif [34], [35].

### **I.2.2.3. Types de frittage**

#### **I.2.2.3.1.Frittage en phase solide**

Au cours du processus de frittage en phase solide d'un agrégat de poudre, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. La soudure entre les grains résulte de transports de matière provoqués par des forces motrices qui tendent à diminuer l'énergie libre de système par formation de cous entre les particules. Pour se faire, deux options sont envisageables :

- La croissance des grains : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide/vapeur par la diminution du nombre de grains, ce qui revient à faire croître les grains de poudre.
- Le frittage : le système tend à diminuer les interfaces solide/vapeur, en favorisant les interfaces solide/solide par soudure des grains. Le système dispersé évolue alors vers un système cohérent.

#### **I.2.2.3.2.Frittage avec phase liquide**

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritté (par exemple : formation d'un eutectique). Néanmoins de grandes vitesses de densification et de faible porosité résiduelles sont accessibles pour des températures inférieures à celle requises lors de frittage en phase solide. La densification pour le frittage en phase liquide doit satisfaire plusieurs exigences :

- Un bon mouillage des particules par le liquide.

- Une quantité suffisante de ce liquide mouillant.
- Une forte solubilité du solide dans le liquide et le plus souvent une faible solubilité de liquide dans le solide.

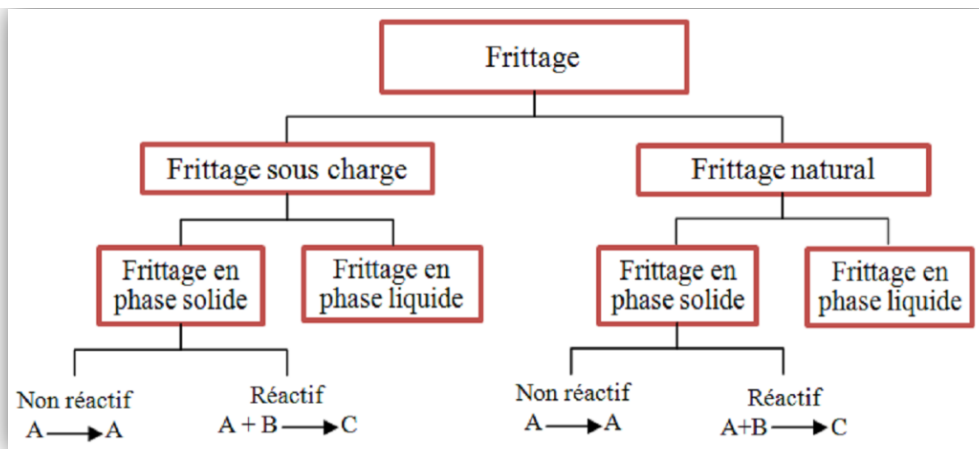


Figure : I.16 : différents types de frittage.

### I.2.2.4.Principe

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 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 des pièces. On peut distinguer alors trois zones de frittage [36] :

#### I.2.2.4.1. La zone de préchauffage

Élimine les lubrifiants du mélange de poudre et augmente la température du comprimé

#### I.2.2.4.2. La zone de frittage

La diffusion se produit et le frittage est effectué.

#### I.2.2.4.3. La zone de refroidissement

Les pièces frittées se refroidissent dans une atmosphère protectrice en dessous de la plage d'oxydation.

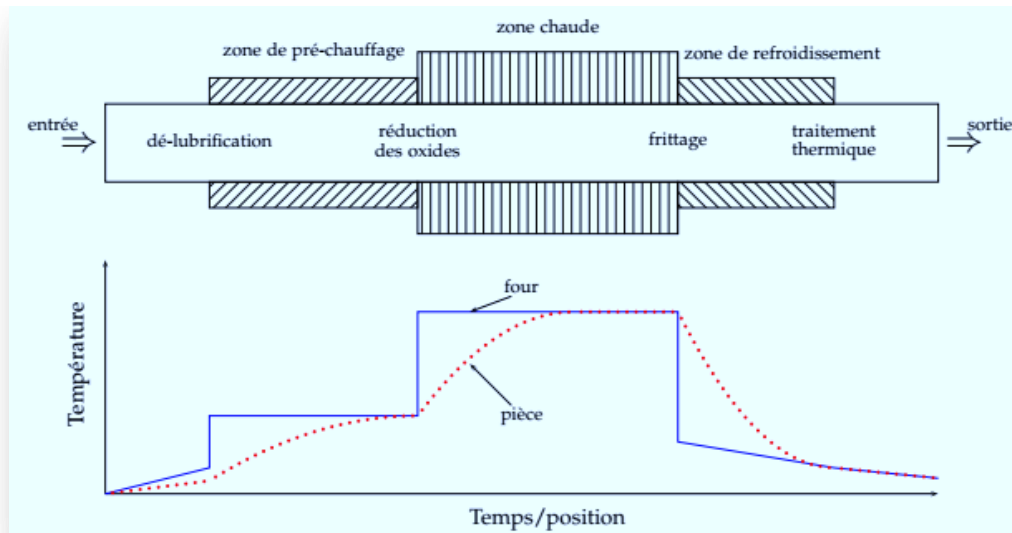


Figure I.17 : Illustration des opérations séquentielles dans un four de frittage.

## I.2.2.5. Les étapes de frittage

Si un matériau, constitué de grains au contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la figure I.18. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus:

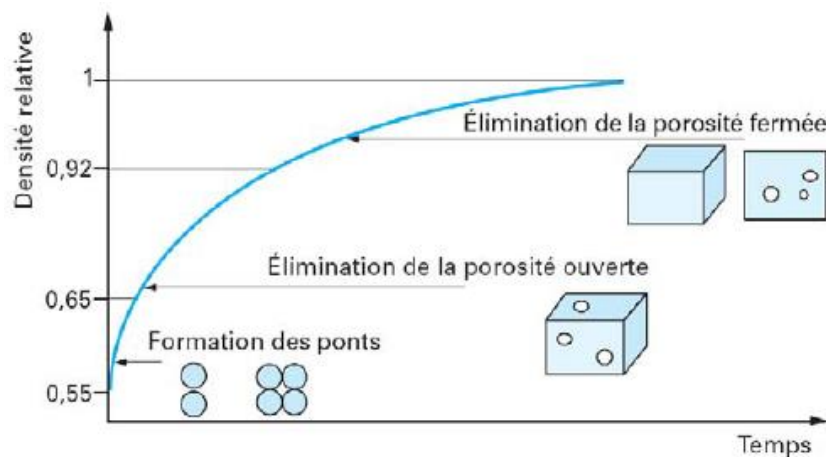


Figure I.18 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme [37].

Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape la densité de frittage relative est de l'ordre de 0,65, les grains ont perdu leur identité et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte sous forme de canaux cylindrique.

En fin de frittage (densité relative de l'ordre de 0,9 à 0,95), les porosités sont réduites à des sphères est souvent lente et difficile car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume. Cette étape est par ailleurs généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.

## **I.2.2.6. Les paramètres influence sur le frittage**

### **I.2.2.6.1. Température**

La température idéale de frittage est de l'ordre de  $2/3$  et  $3/4$  de température de fusion du matériau a fritté, et se produit par un retrait de plus en plus important en fonction de température. Où plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre, plus le fritté sera dense.

### **I.2.2.6.2. La durée de frittage**

Pour une densification incomplète un temps prolonge est bénéfique car il élimine la porosité résiduelle la durée de frittage est liée à plusieurs paramètre : la « viscosité du liquide » et « la température de frittage » où la durée de frittage diminue avec l'augmentation de la température et plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre plus le temps du processus de frittage sera court.

### **I.2.2.6.3. Atmosphère de frittage**

Le frittage peut être réalisé sous différentes atmosphère et chacune d'elle influe sur qualité du produit final. Les échantillons frittés sous aire sont exposée à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui change les propriétés physicochimique des produits frittés. 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.

## I.2.2.6.4. 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, et la propriété physiques telles que la densité, la porosité...etc.

## I.2.2.7. Les avantages de frittage

- Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux.
- Le procédé permet la réalisation de pièces à partir de métaux dont les méthodes classiques de fusion sont impossibles à adapter.
- On obtient des pièces pesant plusieurs kilogrammes et pouvant résister à des efforts mécaniques importants.
- Ce procédé de mise en forme des matériaux limite le nombre d'étape pour la production de produits finis usinés. La diminution des étapes a un impact direct sur les coûts de production.
- Très bon état de surface.
- On peut obtenir par frittage des alliages ou pseudo-alliages impossibles à fabriquer différemment.

## I.3. Etude du système d'alliage intermétallique Fe-Al-Cr

### I.3.1. Introduction

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive, on parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné.

D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé, définissant ainsi une distinction supplémentaire. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, et facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondant au système fer-aluminium qui possèdent, comme la plupart des composés intermétalliques, une résistance mécanique élevée, une température de fusion élevée et une bonne résistance à l'oxydation.

Cependant, leur fragilité à température ambiante et une faible résistance au fluage limite leur application au niveau industriel. Afin de surmonter ces limitations, des alliages FeAl contenant différents éléments d'addition (B, Zr, Mo, Ni, Cr) ou une dispersion d'oxyde ( $Y_2O_3$ ), ou encore présentant des grains de taille très faible (de l'ordre du micron) ont été élaborés [38], [39].

## **I.3.2. Etat des connaissances sur le fer, l'aluminium, le chrome et leurs alliages**

Le système binaire Fe-Cr et ses systèmes binaires associés sont passés en revue ensuite, le système binaire Al-Cr a été réévalué afin de mieux décrire les phases, dans le système binaire basé sur le système binaire Al-Cr et Al-Fe. Systèmes binaires Fe-Cr évalués auparavant, ainsi que les données expérimentales rapportées dans les expériences le système primaire Al-Fe-Cr a été évalué au moyen de la méthode CALPHAD coupes isothermes de 1433, 1348, 1273 1173, 1073 et 973 k dans certaines réactions invitantes sont calculées. Il est démontré que les calculs actuels sont en bon accord avec la plupart des résultats expérimentaux [40], [41].

✓ Les alliages Fe-Al possèdent un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique en température, ainsi qu'une faible densité (entre  $5.4 \text{ g/cm}^3$  et  $6.7 \text{ g/cm}^3$  selon %at. Al) et une excellente résistance à la corrosion. Par exemple la vitesse de corrosion de Fe-Al est deux ordres de grandeurs plus faibles que pour les alliages à base fer comme le Fe-Al-Cr. L'alliage de composition  $FeAl_{40}$  (à moins de précisions contraires les compositions seront données, dans la suite de ce mémoire, en % at.), qui est à la base des matériaux que nous allons étudier, présente un compromis propriétés mécaniques/densité très intéressant. Un pourcentage supérieur en aluminium accentue le caractère fragile de l'alliage tandis qu'en deçà de 40% Al le gain en densité devient insuffisant.

✓ Il existe des facteurs qui affectent la structure de l'alliage binaire Fe-Cr :

La durée de broyage quand il diminue, entraîne une diminution de la taille des cristallites. Aussi l'effet de l'augmentation de la température de recuit sur nanostructure Fe-Cr est l'augmentation de la taille de ces cristallites et lorsque en ajoute d'élément stabilisant

provoque de réduction de les cristallites et n'augmentent en volume que près de deux fois après frittage à 1000°C.

### I.3.3. Les propriétés des alliages Fer, Aluminium, Chrome

#### Le fer

Le fer représente 4.7% de la croûte terrestre sous forme de minerais de fer riches notamment en hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Son extraction par l'élaboration de fontes et des aciers constitue l'une des filières industrielles les plus développées par l'homme et à l'origine du formidable développement industriel depuis le début du XVIIIème siècle : la sidérurgie. Le fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines CC et CFC selon la température. À de basses températures et jusqu'à 912°C, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC), structure appelée fer  $\alpha$ . A des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394°C, le réseau cristallin est du type cubiques à faces centrées (CFC), désignée par fer  $\gamma$ . Au-dessus de 1394°C.

#### L'aluminium

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argentée, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium ; il représente en moyenne 8% de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. L'aluminium est trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel : on le trouve au contraire sous forme combinée dans plus de 270 minéraux différents, son minerai principal étant la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine. L'alumine est extraite de la bauxite qui est broyée puis attaquée à chaud par de la soude. On obtient une liqueur qui après séparation des oxydes de fer et de silicium, est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine.

#### Le chrome

Le chrome est un métal de transition, très répandu dans la croûte terrestre sous forme de minerais riches en chrome. Son utilisation la plus importante rentre dans les aciers inoxydables et les produits réfractaires résistant à hautes température. Le chrome trouve ainsi son application dans sert aussi comme un agent de traitement des surfaces d'aciers et autres alliages métalliques (chromage) et sert dans l'esthétique des produits tout en améliorant la

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

tenue des alliages à la corrosion. Cependant certains de ces composés présentent des dangers pour la santé et l'environnement tels que les composés de chrome hexa valent (Cr VI). Outre cette forme, le chrome existe sous la forme de chrome trivalent (Cr III). Le chrome hexa valent (CrVI) est très dangereux pour la santé puisque il provoque des éruptions cutanées, des problèmes respiratoires ainsi que le cancer des poumons. Ainsi, de nombreux pays ont procédé à l'élaboration de réglementations très strictes quant à son utilisation allant parfois jusqu'à l'interdiction de l'usage de ces composés.

**Tableau I.3** : présent les propriétés d'alliage ternaire FeAlCr.

Propriétés	Fe	Cr	Al
Numéro atomique	26	24	13
Masse atomique (g/mol)	55.95	51.996	26.98
Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> ) à 20°C	7.6	7.19	2.7
Température de fusion (°C)	1536	1875	660
Température d'ébullition (°C)	2750	2672	2467
Rayon atomique (nm)	0.126	0.127	0.143
Rayon ionique (nm)	0.076 (+2)	0.061 (+3)	0.05
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Energie de première ionisation (kJ/mol)	761	651.1	577
Potentiel standard	$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.77\text{v}$	$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}=0.71\text{v}$	
état magnétique	Ferromagnétique	Paramagnétique	Paramagnétique

## I.3.4. Etude de Diagramme d'équilibre Fe-Al-Cr

Pour étudier la courbe d'équilibre de l'alliage ternaire, il faut d'abord étudier les alliages binaires Fe-Cr, Fe-Al et Al-Cr.

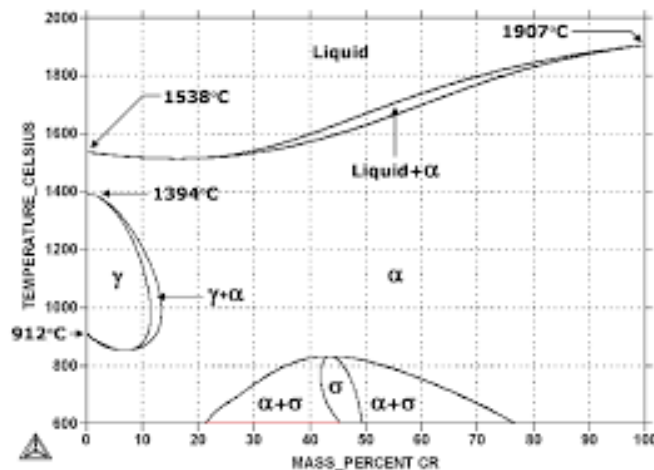
### I.3.4.1. Diagramme d'équilibre Fe-Cr

A travers le diagramme peut être vu :

Deux domaines monophasés :  $\alpha$  qui représente la solution solide riche en fer ; un domaine de la phase  $\alpha'$  qui représente la solution solide riche en chrome, ces deux phases se cristallisent dans un système cubique centrée. Dans le domaine de température (900-1300 °C) et pour un

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

pourcentage de chrome 12% la structure la plus stable est  $\gamma$  (domaine monophasé et de structure cubique à face centrées). Aussi lorsque la température confinée entre (500 et 800°C) et de composition 20 à 90 % de chrome il ya une précipitation de la phase  $\sigma$ . Ce dernier, de structure tétragonale compacte, contient dans sa maille élémentaire 30 atomes distribués sur cinq sites cristallographiques non équivalents et considérée comme une phase fragilisant. [42], [43].



**Figure I.19** : Diagramme d'équilibre Fe-Cr.

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Cr est souvent représenté par une lacune de miscibilité et des lignes spinodales au-dessus desquelles une solution solide désordonnée est formée et en dessous desquelles la solution solide se décompose en clusters riches en Fe et riches en Cr par un processus de décomposition spinodale (D.S.) ou par nucléation et croissance (N.C.) Ainsi, le maintien prolongé des alliages Fe-Cr à plus de 12 at.% Cr dans l'intervalle de température 400-550 °C, provoque une démixtion de la solution solide. Ce vieillissement se traduit par un fort durcissement et une diminution concomitante de la résilience. Ce phénomène est connu sous le nom de « fragilisation à 475 °C ».

### I.3.4.2. Diagramme d'équilibre Fe –Al :

Le diagramme de phase Fe-Al représenté sur la figure I.20 prévoit la formation de nombreux composés intermétalliques par diffusion du fer vers l'aluminium [44],[45], [46] et inversement de l'aluminium dans le fer parmi ces composés, il y a ceux qui sont stables(FeAl), et qui sont métastables(Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>).

Selon le diagramme d'équilibre Fe-Al ;lorsque la composition de l'aluminium entre(23 et 52%) on observe deux phases intermétalliques ordonnées Fe,Al et Fe-Al. Il ya un

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

compatibilité entre la composition de la structure désordonnée  $\alpha$ Fe et les basses teneurs de l'aluminium. La ferrite ( $\alpha$ ) évolue progressivement en Fe-Al et peut contenir jusqu'à 33 % d'aluminium. Enfin l'aluminium saturé en fer a environ 96% d'aluminium [47], [48], [49], [50]. Ces composées peuvent être classées en fonction de la teneur en Fe et Al en catégories :

- Des composés intermétalliques avec une grande teneur en Al, ils sont caractérisés par une dureté très élevée.
- Des composés riches en fer, ils sont caractérisés par une grande ténacité et une résistance élevée à l'oxydation et la corrosion selon la teneur en Fe.

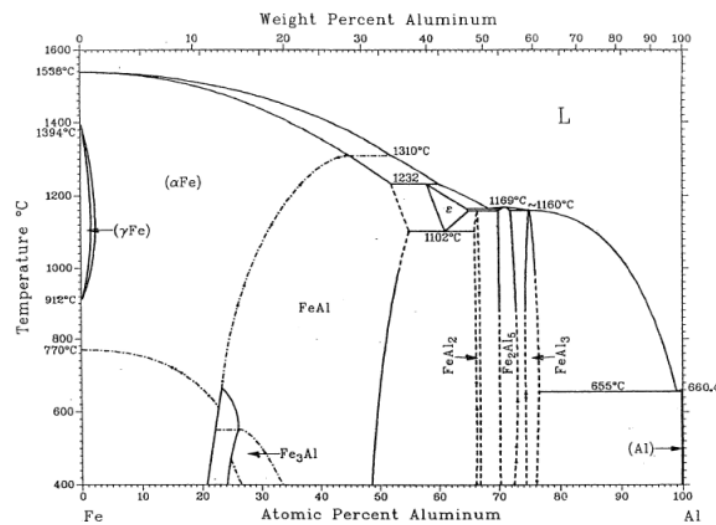


Figure I.20 : Diagramme binaire Fe-Al.

### I.3.4.3. Diagramme d'équilibre Al-Cr

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Al-Cr (figure I.21) est présenté la formation de plusieurs composés résultant de la diffusion d'aluminium vers le chrome et inversement.

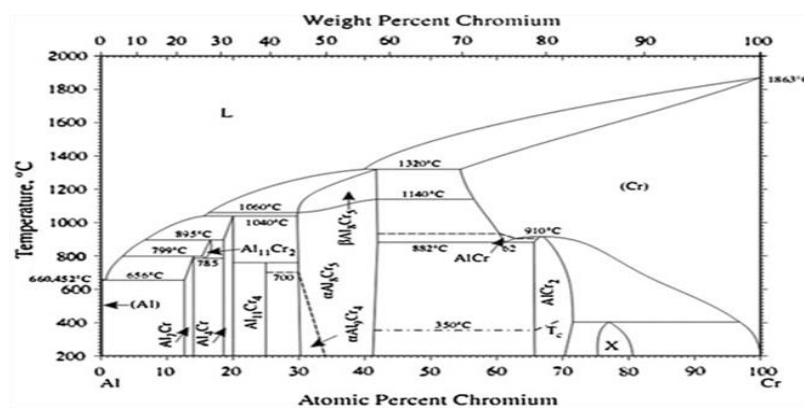


Figure I.21 : Diagramme binaire Al-Cr.



### **I.3.5. Elaboration des matériaux nanostructures Fe-Al-Cr par mécanosynthèse**

Des matériaux composites (Fe, Cr, Al) ont été élaborés par mécano synthèse. Ces poudres composites ont obtenues par broyage réactif à haute énergie de ses mélanges. Les matériaux ainsi synthèses ont la caractéristique d'être des matériaux à grains nanocristallins. Les mécanismes réactionnels, intervenant lors du broyage, pour des systèmes simples alumine-métal et pour des systèmes complexe alumine-alliages ont été étudiés. Un large domaine de composition de la phase métallique est abordé. Les évolutions à haut température des poudres obtenue sont présentées. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution de la composition chimique, à la croissance des grains et à la microstructure.

### **I.4. Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique tout savoir sur les nanomatériaux leurs propriétés, leurs applications dans différents domaines, les méthodes d'élaboration, la variation de leurs propriétés avec la taille.

Nous trouvons également des informations sur le broyage à haut énergie qui définit par une technique d'élaboration de matériaux nanostructures, à l'état solide, à partir d'un mélange de métaux purs, d'alliages, ou de composés. Et nous trouvons également des informations sur le frittage.

Dans le domaine industriel, Les alliages intermétalliques constituent une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées (spatiales, automobiles, aéronautiques.. etc).Il a été consacré à quelques notions de base sur les transformations de phases des éléments purs Fe, Cr et Al, des systèmes binaires Fe-Cr, Fe-Al et Al-Cr et du système ternaire Fe-Cr-Al. Avec explication de diagramme d'équilibre de chaque système.

### Référence du premier chapitre

- [1] C. Suryanarayana, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64
- [2] S. C. Tjong, H. Chen, Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88-K. Lu, Mater. Sci. Eng. R 16(1996)
- [3] E. Gaffet, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, 2008.
- [4] AFNOR, FD ISO/TR 11360: Nanotechnologies- Méthodologie de classification et catégorisation des nanomatériaux, 2010. C. Suryanarayana, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64
- [5] H. Matsuda, F. Fukuda, Science, 1995, 268, 1466.
- [6] J. D. Meidl, Q. Chen and J. A. Davis, Science, 2001, 293, 2044.
- [7] C. M. Lieber, Sci. Am, 2001, 285, 58.
- [8] International Technology Road map for Semi Conducteur 2005 editors, Emerging Research Devices, [www.itrs.net/links/2005](http://www.itrs.net/links/2005) ITRS/ERD 2005 pdf (Accessed January 2007).
- [9] J. R. Heath, J. P. Kuekes, G. S. Snider and R. S. Williams, Science, 1998, 280, 1716.
- [10] R. W. Siegel, Argonne National Laboratory, 1994.
- [11] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40, 41-64, (1995)
- [12] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45, 1-88, (2004), 51
- [13] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16, 161-221 (1996)
- [14] G. Schmidt, In: K. J. Klabunde (Ed.).
- [15] <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>
- [16] S. Iijima and T. Ichihashi Nature 363, 603 (1993) 32.
- [17] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Nature 363, 605 (1993)
- [18] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic alloys, dans: Handbook of magnetic materials, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow, 415-462 (1997) 52
- [19] A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 551
- [20] B. ENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying - A perspective. In: ARZT, E., SCHULTZ, L. (Eds.). Calw-Hirsan (FRG), 1988, p. 3-18.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

- [21]ROSSKAMP, H.; OSTGATHE, M.; THÜMLER, F.; ENGSTROM, U.; VANNMAN. Powder Metall., v. 39, n. 1, p. 37-43, 1996.
- [22]SCHWARZ, R. B. Scripta Met. Mater., v. 34, n.1, p. 1-4, 1996.
- [23]GACHON J. C. Pure &Appl. Chem., v. 66, n. 9, p. 1823-1930, 1994
- [24] M.S. El-Eskandarany, MechanicalAlloying, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, 2 nd, William Andrew, 2015. doi:10.1007/BF03258604.
- [25]R. Birringer, Nanocrystallinematerials, Mater. Sci. Eng. A. 117 (1989) 33–43. Doi:10.1016/0921-5093(89)90083-X.
- [26]M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanicalproperties of nanocrystallinematerials, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 427–556. doi:10.1016/J.PMATSCI.2005.08.003.
- [27]H. Gleiter, Nanocrystallinematerials, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223–315. doi:10.1016/0079-6425(89)90001-7.
- [28]C. Suryanarayana, Mechanicalalloying and milling, Marcel Dekker, 2004. <https://www.crcpress.com/Mechanical-Alloying-And-milling/Suryanarayana/p/book/9780824741037> (accessedJanuary 22, 2019).
- [29]R. Hamzaoui, Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d’alliages Fe-Ni, Université de technologie de Belfort-Montbeliard, 2004.
- [30]J.S. Benjamin, Dispersion strengthenedsuperalloys by mechanicalalloying, Metall. Trans. 1 (1970) 2943–2951. doi:10.1007/bf03037835.
- [31]C. Suryanarayana, Mechanicalalloying and milling, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [32] Bolton, J. D., Gant, A. J. & Hague, R. J. M. .Liquid-phase sintering of high-speed steels Journal of materials science, 1991ournal ofNuclearMaterials, .2014.
- [33] J. Frenkel, J. Appl. Phys, 1945. 9 (5): p. 385-391.
- [34] W.D. Kingery and M. Berg, J. Appl. Phys, 1955. 26 (10): p. 1205-12.
- [35]G.C. Kuckzinsty, Trand A.I.M.E, 1949, 185 : p 169-78.
- [36]Berzati, S., Vaudez, S., Belin, R. C., Lechelle, J., Marc, Y., Richaud, J. C., Heintz, J. M.: Controlling the oxygenpotential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides. J. Nucl. Mater. 447, 115 (2014).
- [37]D.Bernache-Assolant, Techniques de l’Ingénieur, AF 6620, 2005.
- [38] John Wiley& Sons “ Intermetallic Compounds, Vol. 3” Chichester. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer 2002.
- [39] John Wiley& Sons, Chichester “Intermetallic Compounds Principles and Practice, 2 volumes” edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer 1995.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

- [40] Nanoscale Materials. D. Pavlyuchkov, S. Balanetsky, W. Kowalski, et al, “Stable decagonal quasicrystals in the Al–Fe–Cr and Al–Fe–Mn alloy systems,” *J. All. Comp.*, **477**, L41–L44 (2009).
- [41] D. V. Pavlyuchkov, B. Przepiorzynski, B. Grushko, and T. Ya. Velikanova, “Complex orthorhombic phase in the Al–Cr–Fe system,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, **47**, No. 11–12, 698–701 (2008).
- [42] D. V. Pavlyuchkov, B. Przepiorzynski, B. Grushko, and T. Ya. Velikanova, “Hexagonal phase in the Al–Cr–Fe system,” *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, **30**, No. 10, 1423–1428 (2008).
- [43] V. Demange, J. S. Wu, V. Brien et al. New approximant phases in Al–Cr–Fe,” *Mat. Sci. Eng.*, **294–296**, 79–81 (2000).
- [44] M. Eumann, G. Sauthoff, and M. Palm, “Phase equilibria in the Fe–Al–Mo system. Part II: Isothermal sections at 1000 and 1150°C,” *Intermetallics*, **16**, 834–846 (2008).
- [45] U. R. Kattner and B. P. Burton, “Aluminum–iron,” in: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM, Metals Park, Ohio (1993), pp. 12–28.
- [46] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters, “Refinement of the Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> structure and its relationship to quasihomological homeotypical structures,” *Z. Kristallogr.*, **209**, 479–487 (1994).
- [47] U. Burkhardt, J. Grin, M. Ellner, and K. Peters, “Structure refinement of the iron–aluminum phase with the approximate composition Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>,” *Acta Cryst. B*, **B50**, 313–316 (1994).
- [48] R. N. Corby and P. J. Black, “The structure of FeAl<sub>2</sub> by anomalous dispersion methods,” *Acta Cryst. B*, **29**, 2669–2677 (1973).
- [49] A. Taylor and R. M. Jones, “Constitution and magnetic properties of iron–rich iron–aluminum alloys,” *J. Phys. Chem. Sol.*, No. 6, 16–37 (1958).
- [50] F. Stein and M. Palm, “Redetermination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis,” *Int. J. Mat. Res.*, **98**, No. 7, 580–588 (2007).
- [51] B. B. Cao and K. H. Kuo, “Crystal structure of the η–Al<sub>11</sub>Cr<sub>2</sub>,” *J. All. Comp.*, **458**, 238–247 (2008).
- [52] L. A. Bendersky, R. S. Roth, J. T. Ramon, and D. Shechtman, “Crystallographic characterization of some intermetallic compounds in the Al–Cr system,” *Met. Trans. A*, **22A**, 5–10 (1991).
- [53] M. Ellner, J. Braun, and B. Predel, “Roentgenographische Untersuchung an Cr–Al–
- [54] J. G. Costa Neto, S. Gama, and C. A. Ribeiro, “Experimental study of the Al–Cr equilibrium diagram,” *J. All. Comp.*, **182**, 271–280 (1992).

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

- [55] B. Grushko, E. Kowalska-Strzeciwiłk, B. Przepiorzynski, and M. Surowiec, “Investigation of the Al-Cr  $\gamma$ -range,” *J. All. Comp.*, 402, 98–104 (2005).
- [56] W. Koester, E. Wachtel, and K. Grube, “Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom Legierungen,” *Z. Metallkd.*, **54**, 393–401 (1963) quasicrystalline phases, *Met. Trans. A*, **23A**, 2437–2445 (1992).
- [57] H. X. Sui, X. Z. Li, and K. H. Kuo, “Hexagonal Al<sub>81</sub>Fe<sub>8</sub>Cr<sub>11</sub> with  $a = 4.00$  nm and  $c = 1.24$  nm,” *Philos. Mag. Lett.*, 79, No. 4, 181–185 (1999).
- [58] M. Palm, “The Al–Cr–Fe system—phases and phase equilibria in the Al-rich corner,” *J. All. Comp.*, 252, 192–200 (1997).
- [59] Z. B. He, B. S. Zou, and K. H. Kuo, “The monoclinic Al<sub>45</sub>Cr<sub>7</sub> revisited,” *J. All. Comp.*, 417, No. 1–2, L4–L8 (2006).

## Chapitre 2:

# Elaboration et technique de caractérisation de l'alliage

---

*Ce chapitre présente, les conditions d'élaboration des poudres nanostructures Fe-Al-Cr ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude des mécanismes de formation de l'alliage à travers L'évolution morphologie, structurale et microstructurale en fonction de temps de broyage.*

---

### II.1.Elaboration

#### II.1.1. Préparation des échantillon :

L'élaboration de l'alliage en poudre de composition nominale Fe-20Al-2Cr ( $^0/0$  en poids) a été pesé par une balance électronique (type : METTLER TOLEDO), précision ( $10^{-4}$ ). À partir de poudres élémentaires de fer- aluminium- chrome dont les réactifs de départ utilisés dans notre synthèse sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Les poudres utilisées

Poudre	Pureté	Origine
Fer	99.9%	Riedel-de Haen
Aluminium	99.9%	Sigma –Aldrich
Chrome	99.9%	Sigma-Aldrich

#### II.1.2. Le broyage

Cette étape consiste à homogénéiser la mixture 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 (FRITSH PULVERSITTE 7) figure II.1. Celui –ci est constitué d'un plateau sur lequel est fixée une jarre de broyage d'une quantité d'échantillon maximale 60 ml qu'il peut contenir six billes de diamètre 12 mm OÙ les billes et les jarres en acier inoxydable. En outre, les paramètres affectant le broyage sont :

- La température utilisée est la température ambiante.
- La masse des poudres est 2g.
- La vitesse de rotation peut être estimée à 400 tr/minute, cette vitesse a été choisie pour favoriser le mode « choc direct ».
- Le rapport masse des billes/masse des poudres de 36/1.
- Le temps de broyages a été effectué : 1 heures, 8 heures, 16 heures et 24 heures.
- En utilise 2 jarres et 6 billes en acier.

- Le broyage de la poudre Fe-20Al-2Cr s'est effectué par des cycles de 30 minutes et 15 minutes de pause.
- Les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement de 30 à 60 minutes.
- Le broyage du mélange conduit à des produits de couleur gris clair cristallisés.



Figure II.1 : Broyage planétaire (FRITSH PULVERISITTE 7).

### II.1.3. Frittage

Le frittage de nos échantillons a été réalisé au moyen d'un four de type « Heraeus » figure II.2 permet de réaliser des cycles de traitement montée en température à une vitesse de 3.5 °C/min jusqu'à la température de frittage choisie 450 °C. Suivi d'un maintien de 4h. Le refroidissement est fait dans le four jusqu'à la température ambiante.

Le cycle de traitement est donné par la figure II.3.



Figure II.2 : Four de type « Heraeus ».

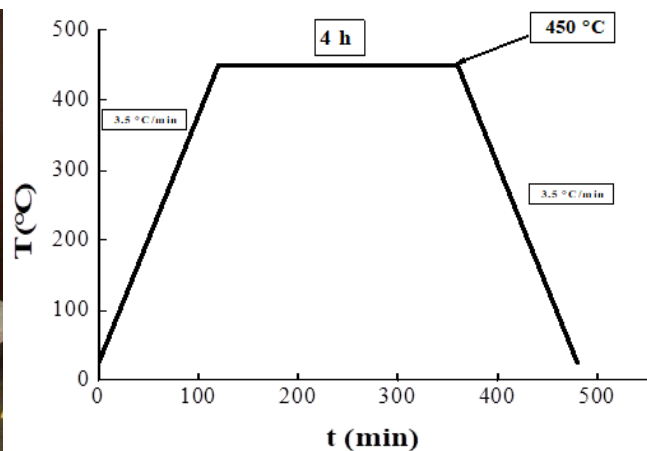


Figure II.3 : cycle de traitement de frittage.

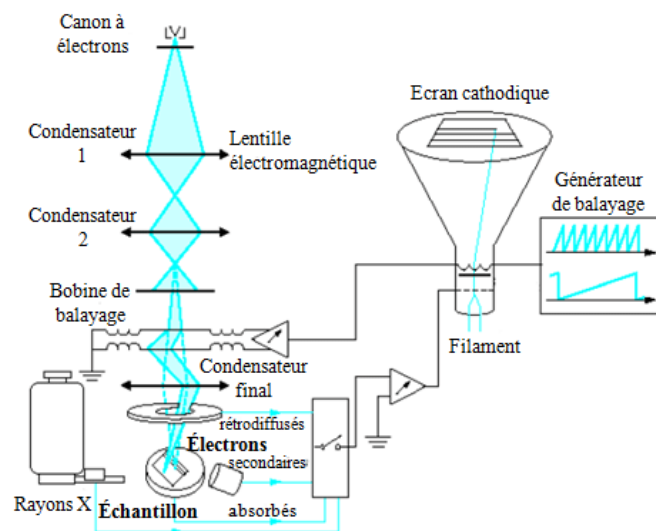
## II.2. Technique de caractérisation

### II.2.1. Microscope électroniques à balayage

La microscopie électronique à balaye est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet de fournir des informations sur la microstructure, la morphologie et la composition chimique d'un échantillon préalablement préparé. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface, et reproduire des images de haute résolution de cette dernière.

Un microscope électronique à balayage comme schématisé sur la figure, est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons.
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condensateurs.
- d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions.
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- d'un système de visualisation d'image.



**Figure II.4 :** Schéma de microscope électronique à balayage.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive

(ajustable de 0,5 à 45 KV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.

Enfin, des bobines défectrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

### ❖ Le principe

De la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident.

### II.2.2. Diffraction des rayons X

C'est une technique d'analyse structurale simple, facile à utiliser et non destructive, cette analyse est effectuée systématiquement après chaque broyage afin de connaître la microstructure des poudres. Est un outil puissant dans l'étude des poudres nanostructures, puisqu'elle permet de caractériser, outre la structure cristalline, la taille de grains et le taux de distorsion de la maille cristalline. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [1].

#### II.2.2.1. But de diffraction des rayons X

- Mesurer les espacements moyens entre les couches ou les rangées d'atomes.
- Déterminer l'orientation d'un monocristal ou d'un grain.
- Trouver la structure cristalline.
- Mesurer la taille, la forme et la contrainte interne de petites régions cristallines.
- Suivre l'évolution microstructurale des cristallites durant le processus de broyage.

### II.2.2.2. Principe DRX

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 Å et 10 Å. L'échantillon à analyser est placé dans un porte échantillon qui est fixé par aimantation sur le goniomètre. Il reçoit un faisceau de rayons incidents provenant du tube et qui est renvoyé, après diffraction, sur le détecteur des rayons X tournant autour de cet échantillon. Une rotation de  $\theta$  de l'échantillon et de  $2\theta$  du détecteur avec une source de RX fixe (figure II.3) ou bien une rotation de  $\theta$  de détecteur et de la source de RX avec un échantillon fixe. Le diffractomètre est piloté par ordinateur où sont injectés les paramètres d'analyse dans le logiciel X perte High Score.

Le traitement des spectres utilise le logiciel EVA afin d'identifier les phases par comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) existantes dans la banque de données du logiciel et qui sont réalisées par ASTM (American Society of Testing and Material). Le même logiciel permet également de déterminer précisément les angles et les intensités de diffraction. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:  $2d \sin \theta = n\lambda$

Avec : d : distance réticulaire entre deux plans de même famille

$\theta$  : Angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de diffraction.

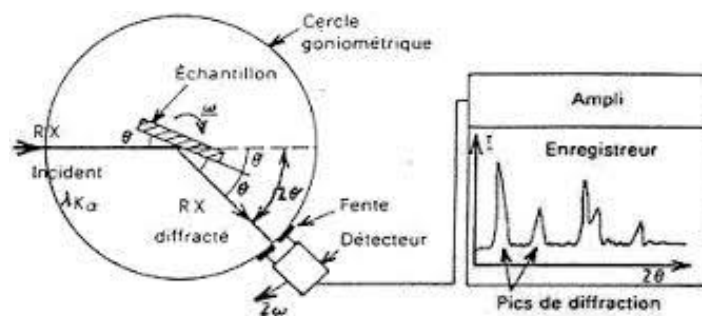


Figure II.5 : Principe de diffraction des rayons X.

### II.2.2.3. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la

forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques). La méthode Rietveld est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures [2].

On peut utiliser la méthode de Rietveld pour déterminer la structure d'un cristal ; c'est une méthode alternative aux clichés de Laue sur des monocristaux.

La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes spécifiques qui procèdent en général par essai-erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possibles et détermine le groupe d'espace qui correspond le mieux. On détermine également les paramètres de maille. Cette étape est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indices de Miller ( $hkl$ ).

La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille. Pour aider le programme à converger, on peut indiquer des contraintes :

- forcer la position de certains atomes, avec une tolérance ;
- forcer des atomes à rester groupés comme des sortes de molécules, on parle de « corps rigides » (*rigid body*).

### II.2.2.3.1. Profils des raies de diffraction

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

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

### II.2.2.3.2 Contribution Instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :

- La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source ;
- La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes et la mauvaise planéité de l'échantillon ;

- Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti :  $H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$  (2)

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$ . Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne. C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [3],[4].

La fonction gaussienne est définie par :

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

La fonction lorentzienne est définie par :

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

La fonction de Voigt normalisée est :

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

Où erf est la fonction d'erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (6)$$

$\beta_L$  et  $\beta_G$  sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

### II.2.2.3.3. Analyse microstructurale

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

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

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

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

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

$$\phi = \eta L(2\theta, \Gamma_L) + (1 - \eta)G(2\theta, \Gamma_G) \quad (8)$$

Où  $L$  et  $G$  sont les composantes lorentzienne et gaussienne respectivement et  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_G$  leurs largeurs à mi-hauteur respectives. La largeur intégrale  $\beta$  est alors définie par :

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

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

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

Et

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

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les paramètres ajustés lors de l'affinement sont alors  $D$  et  $\tau$ .

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

### II.2.2.3.4. Méthodes d'ajustement de profils

#### II.2.2.3.4.1. Affinement de structure par ajustement de profil total

En 1969, Hugo Rietveld [3] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe plusieurs méthodes basées sur le calcul *ab-initio*.

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

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

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

Pour les affinements par moindres carrés, le poids statistique est égal à  $1/y_{obs_i}$ , alors que pour un affinement par maximum de vraisemblance, il vaut  $\frac{1}{y_{calc_i}}$  ou  $y_{calc_i}$  est le nombre de coups calculés au pas i et défini par :

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

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

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

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

$M_{lk}$  : facteur de multiplicité de la k<sup>ème</sup> réflexion ;

$L_{p_{lk}}$  : facteur de polarisation (et de Lorentz) ;

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

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

T : facteur d'absorption ;

$\Omega_{ilk}$  : fonction de profil expérimental décrivant les pics.

La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques. Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs de confiance, qui déterminent la qualité du traitement :

Le résidu de profil pondéré :

$$R_{WP} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}} \quad (14)$$

Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (15)$$

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

Elle s'écrit :

$$I_{obs_i} = \sum_k I_{calc_i} \Omega_{ik} \frac{y_{obs_k} - y_{b_k}}{y_{calc_k} - y_{b_k}} \quad (16)$$

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

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

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

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

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

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

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

N : nombre d'observations indépendantes.

P : nombre de paramètres ajustés.

C : nombre de contraintes entre ces paramètres.

M : fonction à minimiser.

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

### II.2.2.3.4.2. Enregistrement et affinement des diffractogrammes des rayons X

Les diagrammes de rayons X ont été analysés à l'aide du programme Maud (Materials analysis Using Diffraction) [4], basé sur la méthode de Rietveld, qui permet une caractérisation moyenne du matériau. Tous les paramètres sont affinés en adoptant la méthode des séries de Fourier traitant simultanément l'analyse structurale et microstructurale. De plus, Le programme *Maud* prend en considération l'anisotropie de forme des particules de poudres. Dans les analyses effectuées, nous avons suivi en particulier la position des pics et leur largeur à mi-hauteur. Utilisant ces deux paramètres, nous avons pu caractériser le degré de formation l'alliage pendant le processus de broyage et estimer la taille des cristallites [5].

## II.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons connu les conditions de broyage, de frittage et les techniques de caractérisations de nos échantillons, représentées dans l'utilisation de microscope électronique à balayage qui est défini comme la technique puissante de la topographie des surfaces. Et aussi la diffraction des rayons X qui est une technique d'analyse structurale pour l'étude des poudres nanostructure. Aussi nous avons développé une revue sur la méthode Rietveld qui permette d'affiner et analyser les résultats de la diffraction des rayons X sur les poudre obtenu.

### Référence de deuxième chapitre

- [1] Gravereau P. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres
- [2] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, 2, 65, 1969.
- [3] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, 2, 65, 1969.
- [4] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletter (IUCr), No.24, 2000.
- [5] Arroussi S. 2014 Thèse de doctorat Université Badji Mokhtar Annaba- Algérie.

# chapitre III:

## Résultats et discussion

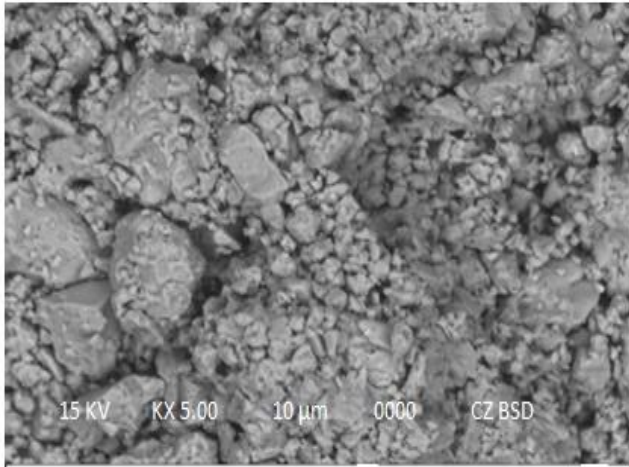
---

*Ce chapitre comprend l'ensemble des résultats expérimentaux de morphologique, de l'analyse structurale et microstructurale des poudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  élaboré par diverses méthodes de synthèse : mécanosynthèse pour des différents temps de broyage et le frittage. Les techniques expérimentales ont été utilisés pour les caractérisations dans ce chapitre tel que : la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX) en utilisant le programme Maud est basé sur la méthode de Rietveld pour l'ajustement des profils des pics de diffraction.*

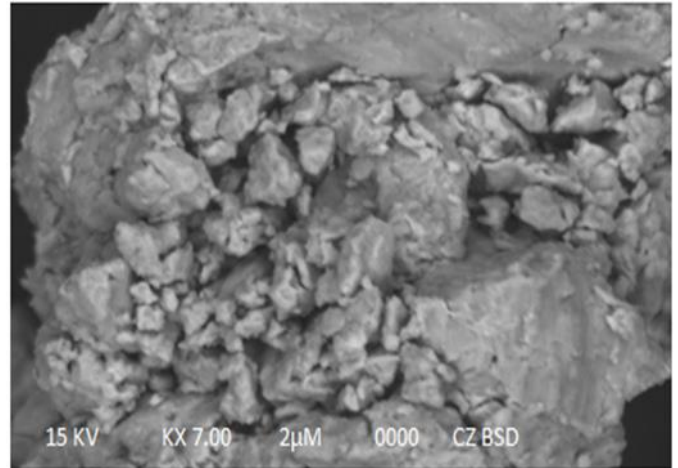
---

### III.1. Elaboration par Broyage mécanique à haute énergie

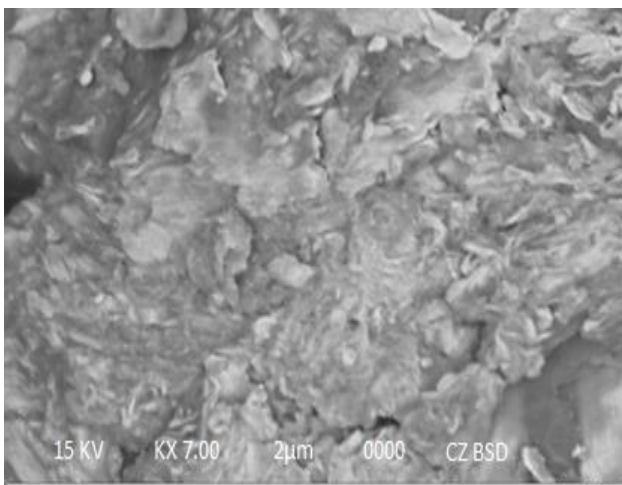
#### III.1.1. Morphologie des particules de poudre



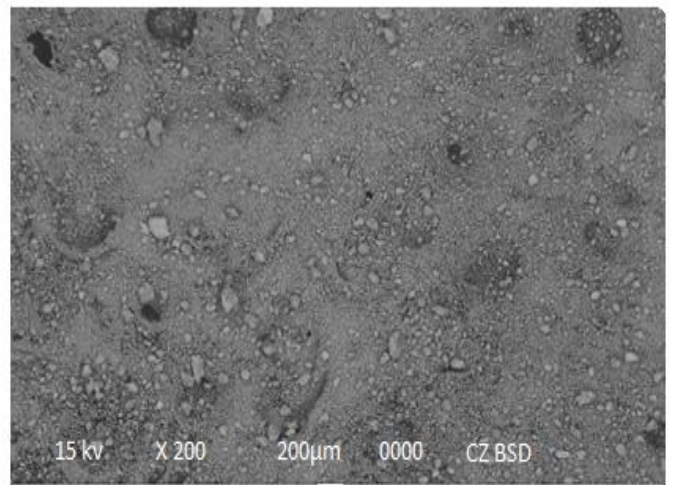
**1h**



**8h**



**16h**



**24h**

**Figure III.1** : Evolution de la morphologie des particules de poudre du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyé pendant différents temps de broyage 1,8,16 et 24h.

Le broyage mécanique provoque des changements drastiques dans la morphologie des poudres qui subissent une déformation plastique sévère. L'élaboration d'un nouveau composé à partir de ses éléments par broyage mécanique a comme base les processus de soudage et de fracture répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité

## Chapitre III : Résultat Et Discussion

---

de poudres entre elles et entre les billes et la paroi de la jarre la conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés[1-4]. Quand le produit final est obtenu avec les processus de soudage et de fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules [5].

Pour mettre en évidence l'évolution de la morphologie des particules de poudre induite lors du broyage, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage de type ZEISS EVO LS 10, qui nous a permis par comparaison entre les différentes micrographies obtenues en fonction de temps de broyage présentées sur la (figure III.1). En effet une réduction considérable de la taille moyenne des grains avec forme aplatis est observée à différents stades de broyage.

Durant les premières heures de broyage entre 1h et 8h, la morphologie des particules est quasiment de forme glomérulaire, elles se réarrangent d'une manière à former des structures glomérulaires accompagnées d'une séparation claire entre les différents éléments qui constituent le mélange de poudre, La différence de taille entre les particules observée à ce stade est liée essentiellement à deux mécanismes qui sont la fragmentation et le frottement. En effet la percussion engendre des particules de grandes tailles, tandis que le frottement conduit à la formation de fines particules. Davantage de broyage, les particules sont fragmentées et l'épaisseur des formes glomérulaires décroît progressivement, à ce stade le phénomène de fracture est le plus dominant.

La tendance à la forme plate des particules est observée à partir de 16h de broyage, avec la formation de la solution solide, il est quasiment impossible de différencier les éléments qui constituent le mélange initial, puisque des agglomérats de particules sont précipités à ce stade de broyage. Cette structure est le résultat d'une succession de déformations soudage et résoudage des particules causées par les impacts intenses et répétitifs des billes de broyage sur les particules de poudre.

À bout de 24h la taille des particules diminue et devient plus fine et s'accompagne de la formation d'agrégats quasiment sphériques.

Dans la plupart des particules on observe une microstructure lamellaire caractéristique classiquement obtenue lors du broyage des éléments ductiles, comme l'Al et Cr. La structure lamellaire peut être attribuée à l'inter-diffusion des éléments purs avec l'aluminium "Al" connu par sa structure ductile.

### III.1.2. Analyse des diffractogrammes de rayons X

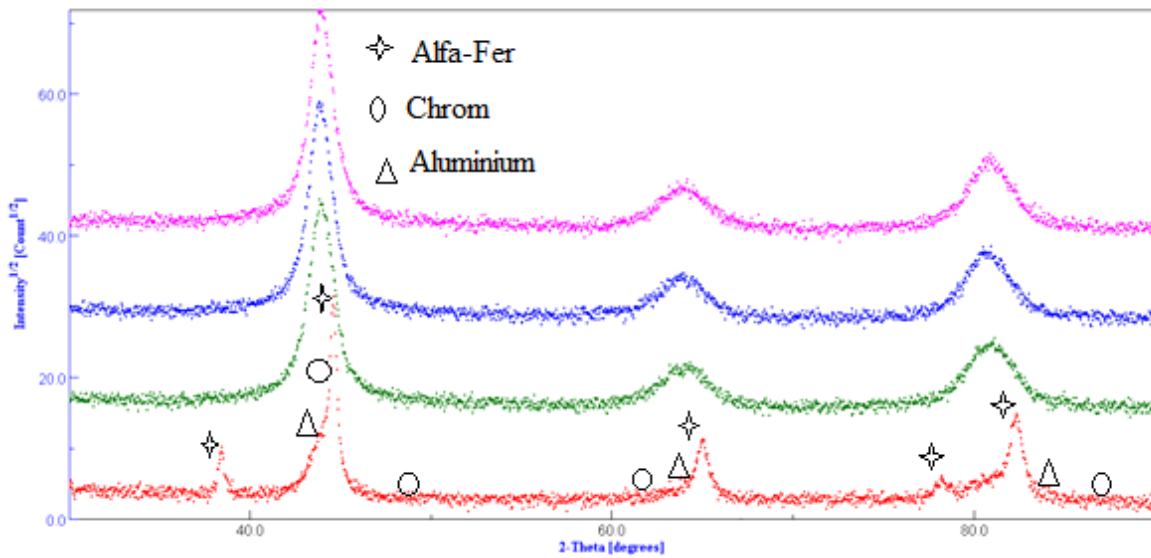
Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon.

L'évolution structurale et microstructurale de l'alliage FeAlCr en fonction du temps de broyage a été suivie par diffraction des rayons X (DRX). On a utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) qui est un programme d'analyse de diffraction basé sur la méthode d'affinement Rietveld.

La superposition des spectres de diffraction des rayons X des poudres broyées durant 1, 8, 16, 24 h sont représentée sur la figure (III.2). Dans ce mode, il est possible de vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics enregistrés dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 30 - 90$  degrés (Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pour différents temps de broyage.

Les spectres de DRX pour les échantillons broyées se ressemblent à première vue par des tracés de pics avec la progression du processus de broyage, on peut observer une modification de l'intensité et de la forme des pics c'est-à-dire un élargissement des pics et une diminution progressive des intensités, mais aussi un léger décalage vers les faibles angles ceux-ci sont attribués à la réduction de la taille des cristallites vers l'échelle du nanomètre et à l'augmentation des contraintes au niveau interne illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées [6, 7], ainsi que l'augmentation du taux de microdéformations.

Dans le système ternaire Fe-Al-Cr, trois différentes interfaces peuvent être créées lors du broyage mécanique à savoir : Fe/Al, Fe/Cr, Cr/Al. La réaction de formation de la solution solide peut se produire aux interfaces Fe/Al, Fe/Cr, Cr/Al, qui exhibent des énergies de formation fortement négatives (tableau III.1). Par conséquent, lors de broyage ( $T \leq 8$  h), il n'y a pas d'inter-diffusion entre Fe et Cr. On en déduit fortement que l'énergie libérée par le broyage planétaire est suffisante pour former seulement la réaction entre les couples Fe / Al, Cr / Al, conduisant à la formation des solutions solide Fe (Al) et Cr (Al).

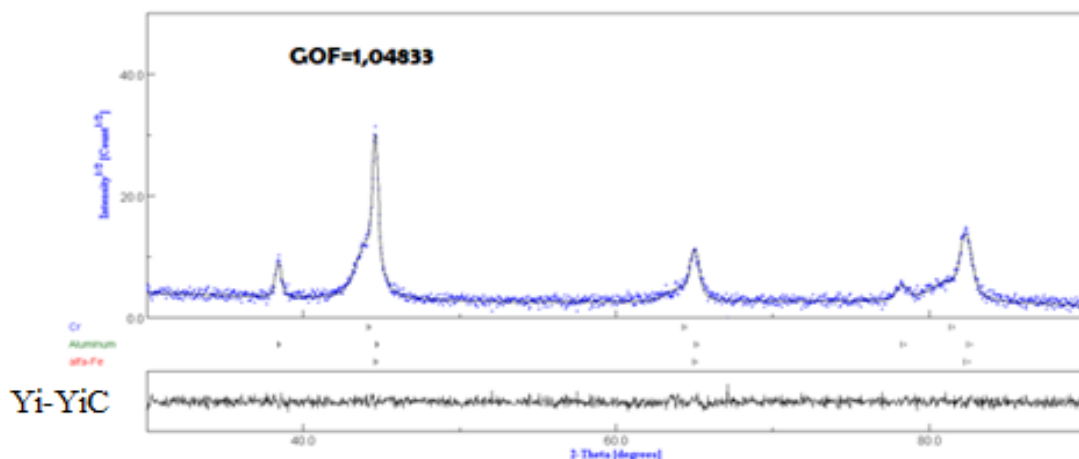


**Figure III.2 :** Evolution des diffractogrammes des rayons X du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  en fonction du temps de broyage.

**Tableau III.1 :** Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Al-Cr

Phase	Enthalpie (kJ/mol.)
FeAl	-11[14]
CrAl	-10
FeCr	-1[15]

Les figures : III.3, III.4, III.5, et III.6 obtenues par le logiciel MAUD présentent l'évolution des diffractogrammes de rayons X (DRX) du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  en fonction du temps de broyage, les diagrammes de diffraction théoriques (points), calculés (trait plein) ainsi que les différences ci-dessous sont illustrées sur ces figures.



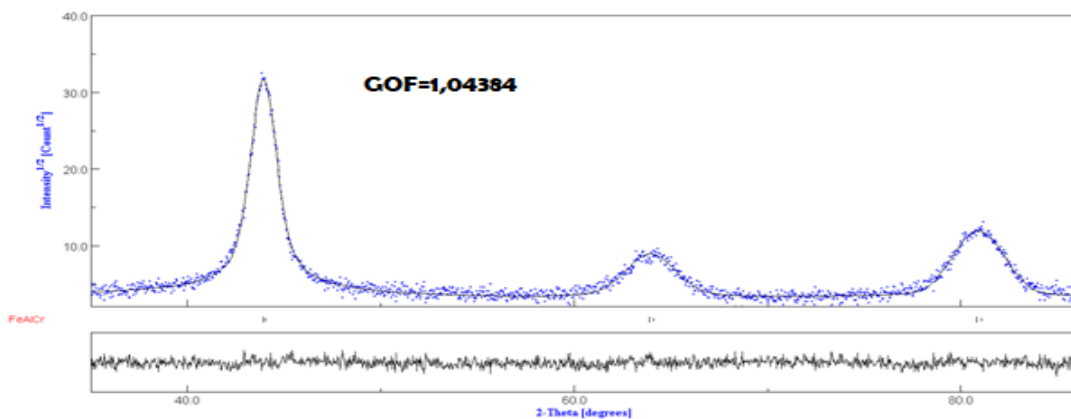
## Chapitre III : Résultat Et Discussion

**Figure III.3** : l'affinement Rietveld de spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudre  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant 1 h.

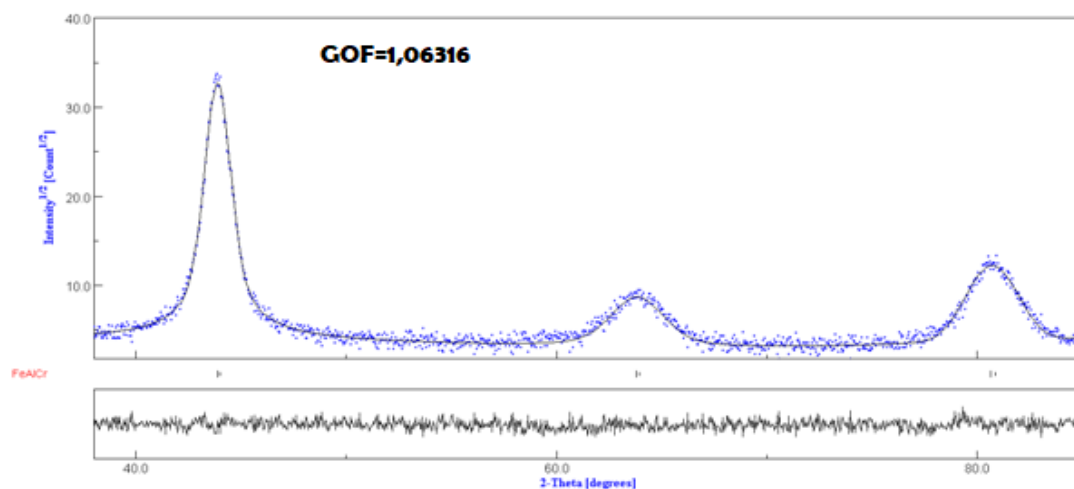
Le montage du pic principal de diffraction, y compris les spectres partiels des différentes phases pour des différents temps de broyage sont représentés.

La qualité de l'ajustement (GoF) est établie en comparant  $R_W$  avec  $R_{\text{exp}}$  conduisant à la valeur de  $\text{GoF} = (R_W / R_{\text{exp}})^{1/2}$  [8,9].

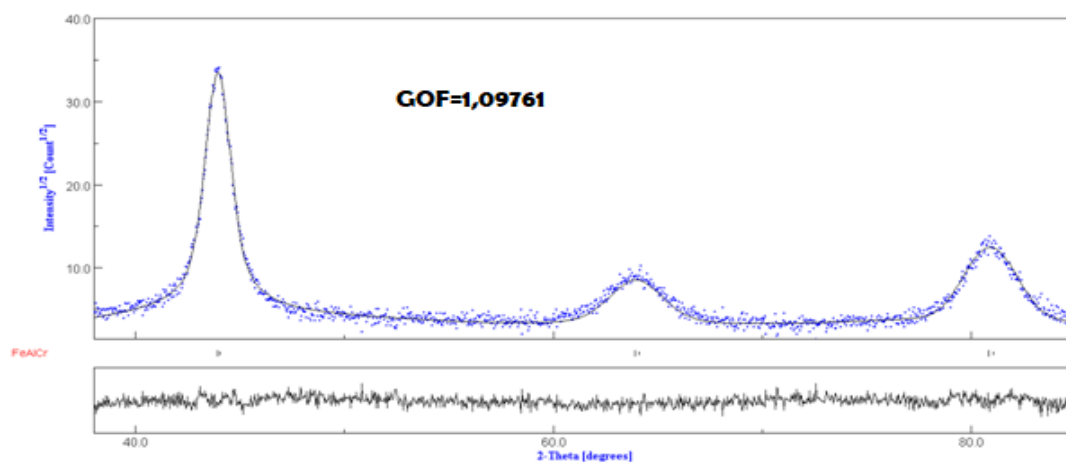
- La figure (III.3) montre l'affinement Rietveld du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres broyées ( $\alpha$ -Fe, Al, Cr) pendant 1h. La ligne inférieure ( $Y_i - Y_c$ ) représente la différence entre le spectre calculé et expérimental. Au début du processus de broyage, on observe que les pics de fer, de l'aluminium et de chrome existent toujours avec la taille de leurs cristallites nanométrique. Évidemment, cela signifie qu'il n'y a pas réaction entre les poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de chrome.
- Les figures (III.4), (III.5) et (III.6) montrent l'affinement Rietveld des spectres des diffractions de rayons X du mélange de poudre  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant 8,16 et 24h respectivement. Avec la progression du processus de broyage, on observe que les pics de diffraction des précurseurs ont complètement disparus (la disparition des pics d'aluminium et de chrome) indiquant une réaction complète pour tous les cas. Dans le même temps, Le petit décalage vers les basse valeurs de  $2\theta$  peut être liée à la distorsion du réseau et / ou la substitution à la fois de Cr et Al dans le réseau du Fe et par conséquent, à la formation de la solution solide métastable de bcc Fe (Al, Cr), aussi la formation de la solution solide au cours du broyage mécanique résulte de l'effet de déformations plastiques sévères, qui favorisent le raffinement des grains cristallins et augmente ainsi la contribution des joints de grains [10-12].



**Figure III.4 :** l'affinement Rietveld des spectres des diffractions de rayons X du mélange de poudre  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant 8 h.



**Figure III.5 :** l'affinement Rietveld des spectres des diffractions de rayons X du mélange de poudre  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant 16 h.



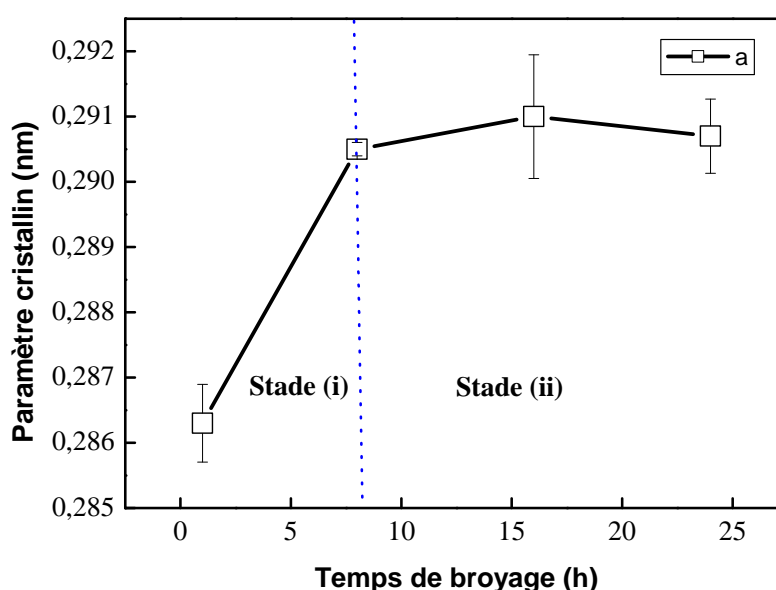
**Figure III.6 :** l'affinement Rietveld des spectres des diffractions de rayons X du mélange de poudre  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant 24 h.

### III.1.2.1. Analyse structurale

#### Paramètre cristallin de la phase FeAlCr

La figure (III.7) montre l'évolution du paramètre de maille en fonction de temps de broyage. Il est observé deux stades (i et ii). Sur cette figure on peut constater que le paramètre cristallin du Fe(AlCr) augmente d'une manière progressive allant de 0.22863 nm jusqu'à 0.22905 nm, dans le premier stade (i) (jusqu'à 8 h de broyage) on remarque une

évolution rapide du paramètre de maille, cette augmentation est probablement liée à l'augmentation du paramètre cristallin du fer au début de broyage 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[13]. Cette augmentation peut être aussi attribuée à la diffusion des atomes d'Al et/ou Cr dans le réseau du fer. On note que le rayon atomique du ( $R_{Al}=0.1431$  nm  $>$   $R_{Fe}=0.1241$  nm  $>$   $R_{Cr}=0.1249$  nm  $\approx$   $R_{Fe}=0.1241$  nm).



**Figure III.7:** Evolution du paramètre cristallin de la phase Fe(AlCr) en fonction du temps de broyage.

Puis le paramètre de maille augmente légèrement (presque constante) sur la durée de broyage (stade ii), ceci peut être expliqué soit par la dissolution complète du chrome-aluminium dans le réseau du fer ou bien l'énergie fournie par le broyage ne permet plus la substitution de celui-ci.

### III.1.2.2. Analyse microstructurale

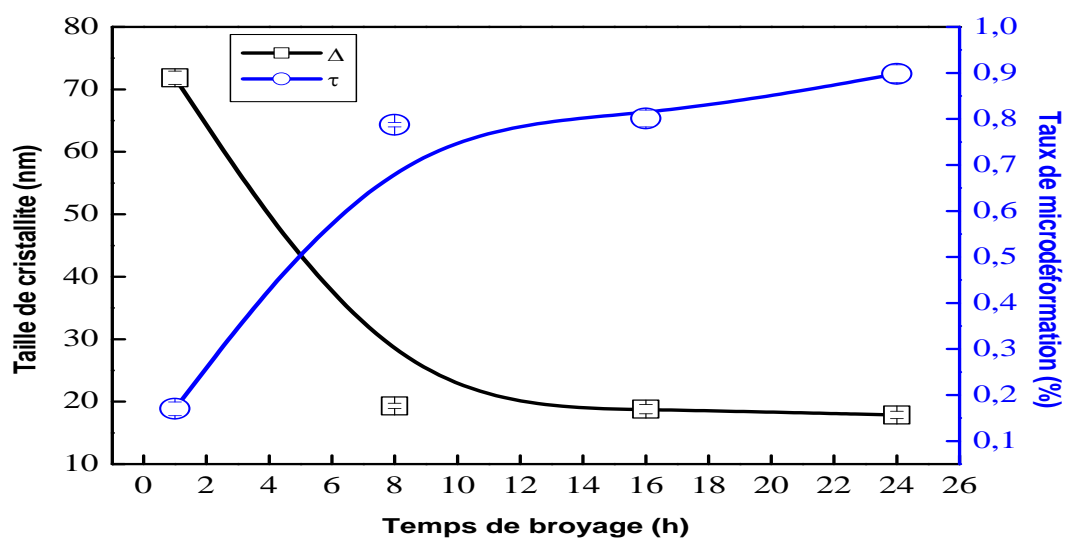
#### III.1.2.2.1. La taille des cristallites et du taux de microdéformations

Les paramètres microstructuraux moyens,  $D$  et  $\tau$ , déterminés par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X sont montrés, en fonction du temps de broyage.

D'après la figure III.8, au début du broyage, la taille des grains décroît rapidement; à partir de 8 heures de broyage on observe une faible évolution (stable). Un tel comportement

peut être expliqué par les déformations créées lors du broyage qui sont dues aux nombreuses contraintes internes induites (phénomènes alternés de fracture et soudage), et devienne lente avec la formation de la phase Fe (Al,Cr) avec une taille de 19 nm ; puis presque stable avec une valeur de 17 nm à la fin de broyage. En général lors d'un broyage, la taille moyenne des grains tend vers une valeur limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau [14, 15].

Pour le taux de microdéformation, il augmente avec la durée de broyage de 0.2% jusqu'à 0.9%. Cette augmentation est régie par la fragmentation des particules à l'intérieur de l'enceinte de broyage de plus, cette fragmentation augmente les interfaces Fe-Al-Cr elles-mêmes siège des défauts induits par le broyage.



**Figure III.8 :** Evolution de la taille moyenne des cristallites,  $D$ , et le taux de microdéformations  $\tau$ , de la phase Fe(AlCr) en fonction du temps de broyage

### III.1.2.2.2. La densité de dislocations $\rho$

En science des matériaux, une dislocation est un défaut linéaire (c'est-à-dire non-ponctuel), correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Une dislocation peut être vue simplement comme un "quantum" de déformation élémentaire au sein d'un cristal possédant un champ de contrainte à longue distance. Elle est caractérisée par :

- La direction de sa ligne ;
- Un vecteur appelé « vecteur de Burgers » dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre.

## Chapitre III : Résultat Et Discussion

Les dislocations ont une importance capitale pour les propriétés physiques des matériaux cristallins :

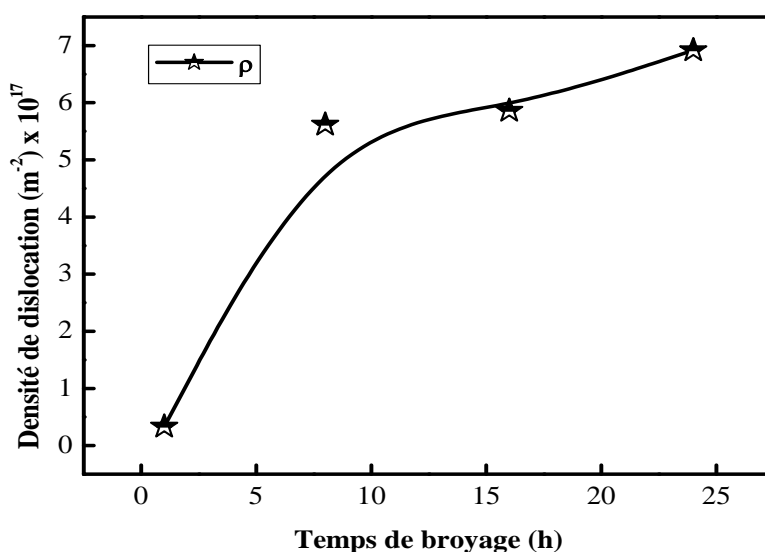
- Ce sont elles qui, en se déplaçant, propagent la déformation plastique. Elles permettent ainsi la mise en forme des pièces métalliques et sont responsables de leur ductilité.
- Les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes. Elles peuvent ainsi piéger des défauts autour d'elles (nuage de Cottrell).

La dynamique des dislocations est la simulation numérique du mouvement des dislocations à une échelle micrométrique

La densité de dislocations ( $\rho$ ) a été calculée à partir de la relation [16] :

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\tau}{D \cdot \beta}$$

où  $\beta$  est le vecteur de Burgers, structure cubique centrée :  $\beta = \frac{a\sqrt{3}}{2}$



**Figure III.9** : Evolution de la densité de dislocations,  $\rho$ , de la phase FeAlCr en fonction du temps de broyage

La valeur de la densité de dislocation,  $\rho$ , de la phase Fe(AlCr) augmente continuellement avec le temps de broyage. Il est évident présenter dans la figure III.9.

**Tableau III. 2:** Les paramètres structuraux et microstructuraux des poudres Fe-Al-Cr broyés à des différentes durées.

Temps de	Phase	Taille de cristallite (nm)	Taux de microdéformation	Densité de dislocation	Paramètre cristallin (nm)

## Chapitre III : Résultat Et Discussion

broyage (h)			(%)	(m <sup>-2</sup> )	
1	Alfa-Fe	71.8520±1.0657	0.1701±1.5007.10 <sup>-2</sup>	3.3080.10 <sup>16</sup>	0.2863±5.9601.10 <sup>-4</sup>
	Al	76.4325±2.4567	0.2474±4.5870.10 <sup>-2</sup>	-	0.4043±1.0677.10 <sup>-4</sup>
	Cr	70.9716±5.3743	1.1518±7.0931.10 <sup>-2</sup>	-	0.2898±2.5200. 10 <sup>-4</sup>
8	Bcc-FeAlCr	19.3102±0.4168	0.7875±4.9029.10 <sup>-3</sup>	5.6168.10 <sup>17</sup>	0.2905±1.0274.10 <sup>-4</sup>
16	Bcc-FeAlCr	18.7947±0.7410	0.8012±1.8238.10 <sup>-2</sup>	5.8576.10 <sup>17</sup>	0.2910±9.4716.10 <sup>-4</sup>
24	Bcc-FeAlCr	17.8605±0.5833	0.8981±1.9376.10 <sup>-2</sup>	6.9176.10 <sup>17</sup>	0.2907±5.6980.10 <sup>-4</sup>

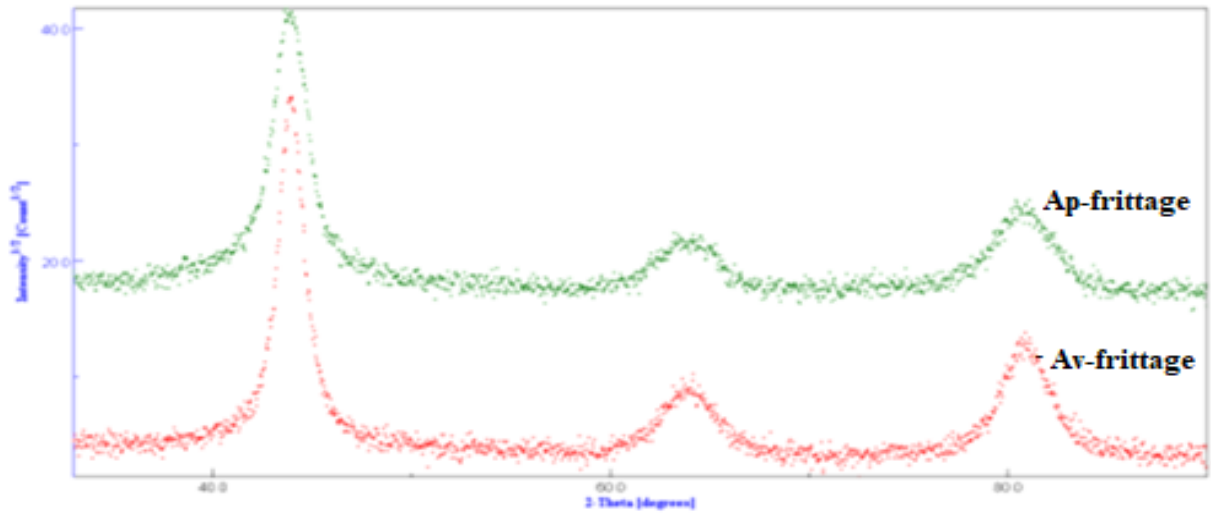
Le tableau III.2 présente les résultats expérimentaux de l'analyse structurale et microstructurale des poudres Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse pour des différents temps de broyage.

### III.2. Elaboration par traitement thermique

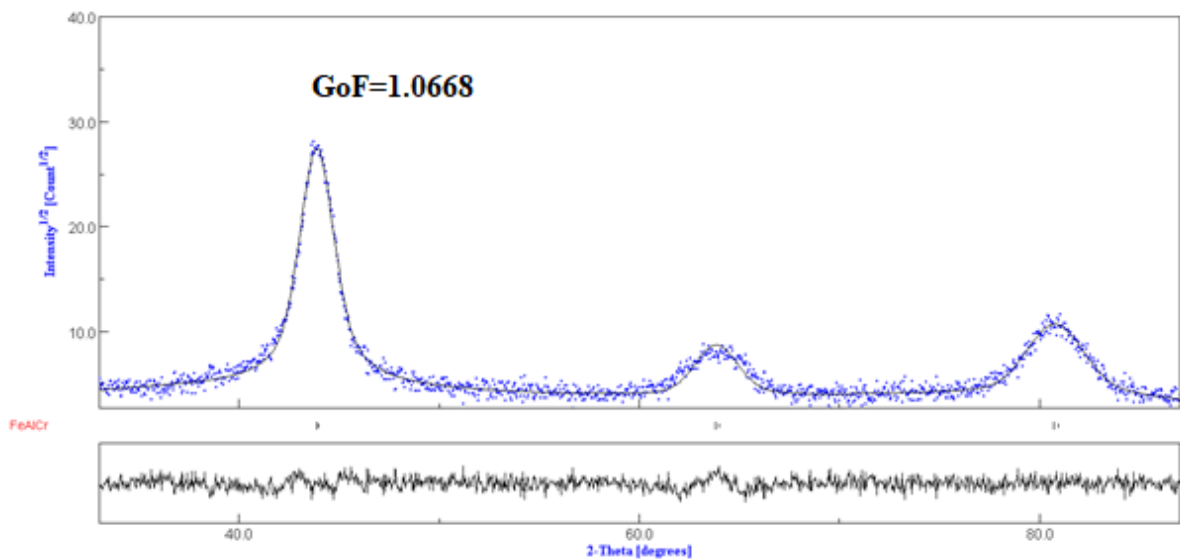
Afin d'étudier les différents phénomènes qui se produisent lors de la synthèse du intermétallique FeAlCr par frittage réactif, nous avons soumis l'échantillon réalisés avec les poudres de fer, d'aluminium et de chrome est co-broyées pendant 24 heures, à des traitements thermiques de frittage à température 450°C pendant 4 heure de temps à l'air libre. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été fixée à 3.5°C.min (figure II.3). La phase obtenue après frittage est identifiée par diffraction des rayons X en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

#### III.2.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X

L'échantillon fritté dans les mêmes conditions et le mélange initiale occasion Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> co-broyées 24 h, est analysé par diffraction de rayon X afin d'identifier les hases formées au cours du frittage. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure III.10 pendant 24 h de broyage. La superposition des diffractogrammes présentes pratiquement les mêmes pics de diffraction. Aussi on observe un élargissement des pics vers les petits angles et diminution de l'intensité. Il semble que la réaction évolue en faveur de la formation de la phase FeAlCr constitue majoritaire avec une taille nanométrique.



**Figure III.10 :** Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> réalisée avant et après le frittage et broyé pendant 24 h.



**Figure III.11 :** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> réalisée après frittage et broyé pendant 24h.

La figure : III.11 obtenue par le logiciel MAUD présente l'évolution des diffractogrammes de rayons X (DRX) du mélange Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> réalisée après frittage et broyé pendant 24h. Le produit fritté à 450 °C pendant 4 h montre une seule phase Fe(AlCr) bien visible. En se basant sur le fait que la phase Fe(AlCr) a été obtenue par fusion à l'aide d'un four à arc à une haute température qui peut atteindre 3400 °C [12].

### III.2.1.1. Analyse structurale

#### Paramètre cristallin de la phase FeAlCr

**Tableau III.3 :** Les paramètres cristallin de la phase FeAlCr réalisée après frittage et broyé pendant 24 h.

Méthode	broyage	broyage + frittage
Les paramètres cristallins (nm)	$0.2907 \pm 5.6980 \cdot 10^{-4}$	$0.2915 \pm 1.0294 \cdot 10^{-4}$

Le tableau III.3 présente les paramètres des cristallins de la phase FeAlCr réalisé après frittage et broyée pendant 24 h. A travers la comparaison, on note une légère augmentation du paramètre cristallin en cas de l'utilise la méthode (broyage+frittage) par rapport à l'utilisation du broyage seul.

### III.2.1.2. Analyse microstructurale

#### III.2.1.2.1. La taille des cristallites et du taux de microdéformations

**Tableau III.4 :** la taille moyenne des cristallites, D, et du taux de microdéformations,  $\tau$ , de la phase Fe(AlCr) réalisée après frittage et broyé pendant 24 h.

Méthode	broyage	broyage + frittage
D (nm)	$17.8605 \pm 0.5833$	$11.9445 \pm 0.3933$
$\tau$ (%)	$0.8981 \pm 1.9376 \cdot 10^{-2}$	$1.0115 \pm 1.9376 \cdot 10^{-2}$

Le tableau III.4 présente la taille moyenne des cristallines, et du taux de microdéformation, de la phase Fe(AlCr) réalisée après frittage et broyé pendant 24h on remarque que la taille des cristallines lors de l'utilisation du broyage est supérieur à celle lors de l'utilisation du broyage et du frittage ensemble. En ce qui concerne le taux de microdéformation on note une augmentation lors de broyage mécanique et frittage par rapport au processus de broyage seul. On peut conclure que le broyage mécanique et frittage contribue à augmenter le taux de microdéformation, et réduit la taille moyenne des cristallites. Ces dernières sont dues aux déformations causées par les défauts d'empilement et d'autres formes de désordre atomique. On constate aussi cette variation peut être attribuée à la rotation des grains individuels par rapport aux grains voisins (orientation aléatoire des nanograins) réduisant ainsi le taux de microdéformations.

## Chapitre III : Résultat Et Discussion

### III.2.1.2.2. La densité de dislocations $\rho$

**Tbleau.III.5** : la densité de dislocation de la phase FeAlCr réalisée après frittage et broyée pendant 24h.

Méthode	Broyage	Broyage+frittage
Densité de dislocations	$6.9176.10^{17}$	$1.1621 10^{18}$

A travers le tableau III.5 on note que l'augmentation de la densité de dislocation dans le cas du l'utilisation le broyage et le frittage ensemble par rapport on utilise le broyage seul.

### III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de l'analyse structurale et microstructurale du mélange des poudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ , déduit de l'observation par microscopie électronique à balayage et l'analyse des profils de pics de diffraction de rayons X par le programme Maud qui basé sur la méthode de Rietveld, sont présenté en fonction du temps de broyage.

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ , avec l'augmentation du temps de broyage, montre la coexistence de fines et grosses particules, au début du processus de broyage, liée à la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage. Une distribution homogène de la forme des particules est observée après 16 h de broyage. Après 24 h de broyage, l'affinement de la taille des particules et une distribution sont plus ou moins homogène.

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X révèle, la formation d'une solution solide Fe(AlCr) de structure Bcc, dès 8h de broyage. Il est également observé une diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations avec l'augmentation du temps de broyage.

Le paramètre de la maille augmente avec la formation du composé intermétallique FeAlCr, donc avec le temps de broyage, jusqu'à la valeur de  $0.2907 \pm 5.6980.10^{-4}$  nm. L'augmentation du paramètre de maille est probablement due aux la dissolution complète du chrome-aluminium dans le réseau du fer ou bien l'énergie fournie

Dans la dernière partie on a comparaison entre les résultats obtenus par broyage et par frittage, ou on note que le processus de frittage à un effet sur le paramètre de cristallite augmente sa valeur, par rapport au processus de broyage.

## Chapitre III : Résultat Et Discussion

---

On peut conclure aussi que le processus de frittage est contribué à augmenter le taux de microdéformation, et réduit la taille moyenne des cristallites. Aussi on remarque une augmentation de valeur de la densité de dislocation lors l'utilise de méthode de broyage et frittage ensemble.

### Référence du troisième chapitre

- [1] C.C Koch, J.D Whittenberger, 1996 Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 339-355.
- [2] Suryanarayana C, *Progress in Materials Science* 46, 1,2001.
- [3] Suryanarayana C, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [4] Gaffet E, G. Le Caër, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39.
- [5] L. Lu, M.O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998.
- [6] S. Azzaza, S. Alleg, J. J. Suñol, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 3, 90-100
- [7] R. Chater, M. Bououdina, D. Chaanbi, H. Abbas, *J. Solid State Chemistry*, 201(2013)317-323.
- [8] R.A. Young, D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430.
- [9] L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 459.
- [10] C. Cheung, G. Palumbo, U. Erb, *Scripta Metall. Mater.* 31 (1994) 735.
- [11] N. Zerniz, Thèse de Doctorat Université de Annaba – Algérie, 2016.
- [12] O. Boutouaba, mémoire de Magister Université de Houari Boumediene – Algérie, 2013.
- [13] S AZZAZA Thèse de Doctorat, Université de Annaba- Algérie (2009)
- [14] R.A. Johson, *Phys. Rev. B.* 37 (1987) 3924-3931.
- [15] S.Ram, H. J.Fecht, *Mat. Trans, JIM.* 4 (2000) 1-7
- [16] S.Arroussi, M.Ali-Rachedi, A.Chemam, A.Benaldjia, A.Amara, B.Gasmi, M.Andasmas, and M.Guerioune, Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2013) 64: 30401.

# Conclusion Générale

## Conclusion

Les alliages Fe-Al-Cr présentent un large développement dans des domaines d'emplois très diversifiés tels que l'industrie d'automobile, marine, nucléaire, aéronautique et aérospatiale, et ce vue ces propriétés intéressantes, parmi ces propriétés on peut citer leur très grande résistance à la corrosion à chaud par les gaz oxydants. Ils peuvent être utilisés pour les tuyauteries à vapeur, les conduites de gaz d'échappement et soupapes ainsi que pour la fabrication de composants pour fours de traitements thermiques et éléments chauffants.

Le but de cette étude est la synthèse de l'intermétallique Fe-Al-Cr nanostructuré, par diverses méthodes tel que le broyage mécanique à haut énergie et la méthode conventionnelle (frittage), qui sera préalablement activé mécaniquement (broyage mécanique à haut énergie).

Nous nous sommes intéressés à la détermination de l'effet du broyage mécanique à haut énergie sur l'analyse structurale, la microstructurale et la morphologie des mélanges réactionnels en utilisant microscopie électronique à balayage et l'analyse par diffraction de rayons X, en utilisant le programme Maud, basé sur la méthode de Rietveld. L'élaboration des poudres Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> (% massique) a été réalisée par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire P7 (Fritsh Pulvérisette 7) pour un rapport de charge BPR de 36 :1 et une vitesse constante 400 tour/min, à des différents temps de broyages (1h, 8h, 16h et 24h). Pour ces conditions, l'analyse structurale a mis en évidence la formation de la solution solide FeAlCr de structures Bcc à partir de 8 heures de broyage et atteint la formation complète après 24 heures de broyage. Les propriétés du cette phase FeAlCr peuvent être résumées dans les lignes suivantes:

- L'évolution morphologique des particules de poudre, montre la coexistence de fines et grosses particules, au début du processus de broyage, liée à la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage. Une distribution homogène de la forme des particules est observée après 16 h de broyage. Après 24 h de broyage, l'affinement de la taille des particules et une distribution sont plus ou moins homogène.
- Le paramètre de maille augmente avec le broyage pour atteindre la valeur de  $(0.2907 \pm 5.6980 \cdot 10^{-4})$  nm peut être liée à la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastique et les défauts d'empilement.
- La taille des cristallites diminue jusqu'à  $(17.8605 \pm 0.5833)$  nm, le taux de microdéformation augmente jusqu'à  $(0.8981 \pm 1.9376 \cdot 10^{-2})$  % et la densité de dislocation aussi augmente jusqu'à  $6.9176 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2}$  peut être expliqué par les

## Conclusion Générale

---

déformations plastiques créées lors du broyage qui sont dues aux nombreuses contraintes internes induites (phénomènes alternés de fracture et soudage).

L'obtention complète de la phase FeAlCr par broyage pendant 24 heures et recuit pendant 4 heures à 450 °C. Les paramètres de l'échantillon sont :

- Le paramètre de maille est égal à  $0.2915 \pm 1.0294 \cdot 10^{-4}$  ;
- La taille de grain est égale à  $(11.9445 \pm 0.3933)$  nm ;
- Le taux de microdéformation est égale à  $(1.0115 \pm 1.9376 \cdot 10^{-2})$  % ;
- la densité de dislocation est égale à  $(1.1621 \cdot 10^{18})$  m<sup>-2</sup>.

### Perspectives et suggestions

- Caractéristiques magnétiques
- Mesures par spectrométrie Mössbauer.
- Microscopie électronique : T.E.M - Distribution de tailles.

## ➤ **Résumé**

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration par différentes méthodes, broyage haute énergie et frittage, activé mécaniquement, du composé Fe-Al-Cr. L'analyse structurale, microstructurale et la morphologie a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX) en utilisant le programme Maud basé sur la méthode de Rietveld, pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange précédant, avec l'augmentation du temps de broyage, montre la coexistence de grosses et fines particules, au début du processus de broyage, liée à la compétition des phénomènes de fracture et de soudage. Une distribution plus au moins homogène de la forme des particules est observée après 24h de broyage.

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X révèle, la formation d'une solution solide d'insertion FeAlCr de structure BCC après 8 h de broyage, possédant un paramètre cristallin  $a=0.2907$  nm après 24h de broyage. Il est également observé un affinement de la taille de ses cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 17 nm, et une augmentation du taux de microdéformation, après 24h de broyage.

Une seule phase FeAlCr a été formée par le processus de frittage activé mécaniquement. Il est également observé un affinement de la taille de ses cristallites, qui atteint une valeur de l'ordre de 12 nm, et une augmentation du taux moyen de microdéformations jusqu'à une valeur de l'ordre de 1 %.

- **Mots clés :** Nanomatériaux, broyage à haute énergie, composé Fe-Al-Cr, diffraction de rayons X, méthode de Rietveld.

## ➤ **Abstract**

The work presented in this memory concerns the production, by high-energy mechanical milling, of the compound FeAlCr. The microstructural and structural analysis was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) using the Maud program for the refinement of the profiles of the diffraction peaks based on the Rietveld method.

Morphological evolution of the powder particles of the preceding mixture, with the increase of the milling time, shows the coexistence of large and fine particles, at the beginning of the milling process, linked to the competition of the phenomena of fracture and welding.

Amor or less homogeneous distribution of the shape of the particles is observed after 24 hours of milling.

The Rietveld refinement of the X-ray diffraction diagrams reveals the formation of solid solution of FeAlCr substitution of BCC structure after 8h of milling possessing a crystalline parameter 0.2907 nm after 24h of milling. It is also observed a refinement of the size of its crystallites which reaches a value of the order of 17 nm, and as well as an increase of the atomic level strain, after 24 hours of milling.

A single FeAlCr phase was formed by the mechanically activated annealing process. A refinement of the size of its crystallites is also observed, which reaches a value of the order of 12 nm, and as well as an increase of the atomic level strain up to a value of the order of 1%.

- **Keywords** :Nanomaterials, High energy ball milling, Fe-Al-Cr compound, X-ray diffraction , Rietveld method.

## ➤ ملخص

في هذه المذكرة يتم استعمال آليتين لدراسة المركب الثلاثي FeAlCr هي السحق بطاقة عالية و التلييد : السحق ذو الطاقة العالية هي آلية تحضير مواد على شكل مسحوق ذو طاقة عالية عن طريق خليط عناصر نقيه أو مختلطة. أما التلييد فهو طريقة تستخدم تقنية التصليد الحراري للحصول على منتجات من المساحيق وذلك من خلال تسخين المادة إلى درجة حرارة اقل من درجة حرارة الانصهار.

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة آلية تكوين المركبة FeAlCr بدلالة زمن السحق حيث تم وضع المركبة Fe<sub>78</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> في مسحوق من نوع P7 type Plantaire.

انطلاقا من عناصر مساحيق Cr- Al-Fe باستعمال 6 كويرات و جرتين من الفولاذ. النسبة الكتلية مسحوق /كويرات هي 36/1. يتوقف السحق لمدة 30دقيقة لتخفيض من ارتفاع الحرارة المحلية داخل الجرة. تمت دراسة المساحيق المحصل عليها بواسطة المجهر الإلكتروني للمسح (MEB) وانعراج الأشعة السينية (RX).

حيث في الساعات الأولى من الطحن تكون الجسيمات بأشكال مختلفة وذات أبعاد غير منتظمة تتناقص أبعاد الجسيمات بدلالة زمن السحق مما يؤدي إلى بنية متراكمة متكونة من جسيمات دقيقة وذلك بعد 8سا من السحق. وبمرور 24سا يكون توزع الجسيمات بشكل متجانس نوعا ما.

باستعمال برنامج Rietveld على منحنيات انعراج الأشعة السينية (RX) بينت ظهور قمم انعراجات العناصر بعد عملية السحق لتصبح هذه الأخيرة عريضة نوعا ما ; وبعد 8سا من السحق يتشكل محلول صلب وذو بنية متمركزة الوجوه من نوع BCC. تكون قيمة ثابت الشبكة تساوي 0.2907 نانومتر والبعد المتوسطي للحبيبات يبلغ تقريبا 17نانومتر مع ارتفاع في قيمة المكوروتشوهية بعد 24سا من السحق.

أما في المعالجة الحرارية فتم تشكيل مرحلة واحدة FeAlCr من خلال عملية التلبيد التي يتم تنشيطها ميكانيكيا حيث لوحظ أيضا تحسين حجم بلوراته والذي يصل الى قيمة 12 نانومتر وزيادة في متوسط معدل التشوهات الدقيقة حتى قيمة 1 %

**الكلمات المفتاحية:** المواد النانوية; الطحن عالي الطاقة; مركب FeAlCr حيود الاشعة السينية ; طريقة ريتفلد .