

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

Etude Structurale et Microstructurale de la Zircone

Présenté par :

M. IYED BOUZERIBA

Dirigé par :

Dr.BRAHIMI AFAF

Jury de soutenance :

Pr. Wassila Tebib

Présidente

Professeur

Université - El Tarf

Dr. Afaf Brahimi

Rapporteur

MCB

Université -El Tarf

Dr. Ahlam Khadraoui

Examinatrice

MCB

Université -El Tarf

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciement

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

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM) de la faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf et plus spécialement dans l'équipe 2 de recherche structure et magnétisme des poudres. .

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Dr. Brahimi Afef** , MCB de l'université Chadli Bendjedid Eltarf pour m'avoir intégrer dans son équipe de recherche et confié ce sujet et surtout pour son dévouement pour la réussite de ce travail, ses encouragements, ses conseils, sa disponibilité tout au long de ce travail.

Je remercie, **Pr.TEBIB Wassila**, Professeur de l'Université Chadli Bendjedid Eltarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail et pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire .

Je remercie **Dr. KHADRAOUI Ahlem**, MCB del'Université Chadli Bendjedid, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je tiens à remercier **Dr.LOCIF Redouani**, MCA à l'université de Chadli Bendjedid - El Tarf, pour la réalisation des analyse DRX.

Je remercie également Mademoiselle **SMILLI Soumia**, doctorante au sein de l'équipe 2 du LPCM et co-auteur de ce travail, pour sa disponibilité et m'aider pendant l'élaboration des échantillons.

Je remercie très sincèrement **Dr. Houaidji Nawal** , MCB de l'Université Chadli Bendjedid, pour ses précieux conseils.

Je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué au succès de ces expériences. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien des ingénieurs et techniciens du laboratoire Centrale au Complexe **SIDER El Hadjar**.

M. Iyed Bouzeriba

Dédicace

{ إن أريدُ إلا الإصلاحَ ما استطعتُ، وما توفيقي إلا بالله، عليه توكلتُ وإليه أنيبُ }
صدق الله العظيم ♥

الحمد لله الذي علم الإنسان ما لم يعلم،
وسخر له دروب العلم ليرتقي بها في معارج الفهم،

Au nom de Dieu, et avec Sa bénédiction,
Je dédie le fruit de mes efforts et de plusieurs années de persévérance et de défis...

À celui qui a été ma force quand j'étais faible,
mon refuge dans les moments difficiles,
celui qui m'a appris que la réussite commence par la discipline et se construit par la
patience,

À mon père Mokhtar ♥,

Ce travail t'est dédié, chaque réussite porte ton empreinte.

À celle dont le cœur est une source inépuisable d'amour et de prières,
celle qui m'a toujours soutenu sans condition,

À ma mère Wafa ♥,

Tu es la lumière de mon chemin. Que cette réussite soit le fruit de ton dévouement.

À mes chers frères et sœurs,

Ahmed et Amna ♥,

Merci d'avoir été là, dans les moments simples comme dans les plus durs.

Votre présence a été un véritable soutien.

À celle qui a illuminé mon cœur et partagé mes rêves,

À ma fiancée Dorsaf ♥,

Ce travail est un témoignage d'amour et d'engagement vers un avenir que nous
construirons ensemble.

À mes amis sincères,

Zaki, Sassi et Hamza ♥,

Vous avez été des compagnons de route exceptionnels.

Votre amitié fidèle m'a allégé le poids des jours les plus lourds.

Merci pour tout.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu, même par un mot, un geste,

ou un simple regard d'encouragement...

Cette dédicace vous est également destinée.



Liste des Figures**Liste des Tableaux****Liste des Symboles**

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1 LES NANOMATERIAUX.....	4
I.1.1 Définition	4
I.1.2 Les Familles de nanomatériaux	4
I.1.3 Classification des nanomatériaux selon la dimension.....	5
I.1.4 Propriétés des nanomatériaux	7
I.1.4.1 Propriétés physiques	7
I.1.4.2 Propriétés mécaniques.....	8
I.1.4.3 Propriétés structurales	8
I.1.5 Fabrication des nanomatériaux	9
I.2 ALLIAGE ETUDIE.....	10
I.2.1 Les Eléments purs	10
I.2.1.1 Propriétés structurale du zirconium.....	11
I.2.1.2 Propriétés physiques du zirconium	12
II.2 La zircone	13
I.2.2.1 Diagramme d'équilibre du système Zr-O.....	14
I.2.2.2 Les alliages à base de ZrO ₂	16
I.2.2.3 Les propriétés de la zircone	16
I.2.2.4 Applications des alliages à base de ZrO ₂	17

Conclusion	18
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	19
II.1 BROYAGE MECANIQUE HAUTE ENERGIE	20
II.1.1 Définition	20
II.1.2 Principe du broyage	20
II.1.3 Paramètres de broyage	21
II.1.3.1 Nature des poudres	21
II.1.3.2 Le type de broyeurs	22
II.1.3.3 L'intensité de broyage	23
II.1.3.4 Temps de broyage	24
II.1.3.5 Température de broyage.....	24
II.1.3.6 Atmosphère de broyage.....	24
II.2. ELABORATION DES POUDRES DE LA ZIRCON	25
II.2.1. Condition d'élaboration	25
II.3. CARCTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES	26
II.3.1. Conditions de mesure.....	26
II.3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de Rayons X.....	27
II.4. SIMULATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	29
II.4.1. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes	29
II.4.2. Modèle d'affinement utilisé	30
II.4.3. Les facteurs de suivi de la qualité d'affinement	30
II.4.3.1 Les facteurs de profil	30
II.4.4. Paramètres affinés	31
II.4.4.1 Paramètre de maille	31

II.4.4.2 Taille des grains et du taux de microdéformations	31
II.4.4.3 Coefficient de Poisson et module de Young.....	32
II.4.5. Paramètres Calculés.....	33
II.4.5.1 Densité de dislocations	33
II.4.5.2 Probabilité de présence de défauts d'empilement	33
II.4.5.3 Énergie stockée	34
II.4.5.4 Stratégie d'affinement des diffractogrammes de R.X	34
II.5. conclusion	35
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
III. Analyse des diffractogrammes de rayons X	37
III.1 Analyse structurale	38
III.1.1. Paramètres cristallins.....	40
III.1.2 Paramètres microstructuraux	43
III.1.2.1 Taille des grains.....	43
III.1.2.2 Taux de Microdéformation.....	44
III.1.2. Proportions de phases	45
III.1.3 Probabilité d'antiphases de présence	46
III.1.4 La Densité de dislocation de phase	47
III.1.5 Etude des Propriétés mécanique	48
III.1.5.1 Coefficient de Poisson et module de Young	48
CONCLUSION GENERALE.....	50
BIBLIOGRAPHIE	
STAGE	
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Classification des nanomatériaux	5
Figure I.2	Classement des nanomatériaux selon leur dimensionnalité	6
Figure I.3	Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat	7
Figure I.4	Microstructure du VT22 ($Ti_5Al_5Mo_5V_{1.5}Cr$) après trempe	9
Figure I.5	Différentes approches et méthodes de synthèse des nanoparticules	10
Figure I.6	Zircone pur	11
Figure I.7	Diagramme pression-température du zirconium	12
Figure I.8	la zircone	13
Figure I.9	Diagramme d'équilibre du système Zr-O à pression atmosphérique	14
Figure I.10	Représentation des différentes mailles élémentaires des phases de ZrO_2	15
Figure II.1	Schéma de principe du broyage à haute énergie	20
Figure II.2	Différents types des broyeurs: attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D	22
Figure II.3	(a) Broyeur type Retsch PM 400. (b) Schéma de principe de fonctionnement	25
Figure II.4	(a) Boîte à gant type Plas-LabsInc, sous atmosphère d'argon et (b) des outils de broyage	25
Figure II.5	(a) diffractomètre Bruker-D8-Advance et (b) l'agrandissement de son goniomètre.	27
Figure II.6	Principe de la diffraction de rayons X	28
Figure II.7	Schéma de principe d'un goniomètre de DRX	29
Figure III.2	Affinement Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre avant broyage	38

Figure III.3	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres ZrO ₂ broyé pendant 5h	39
Figure III.4	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres ZrO ₂ broyé pendant 10h	40
Figure III.5	L'évolution du paramètre de maille «a» des phases ZrO ₂ (1) et ZrO ₂ (2) en fonction du temps de broyage	41
Figure III.6	L'évolution du paramètre de maille «b» des phases ZrO ₂ (1) et ZrO ₂ (2) en fonction du temps de broyage	42
Figure III.7	L'évolution du paramètre de maille «c» des phases ZrO ₂ (1) et ZrO ₂ (2) en fonction du temps de broyage	43
Figure III.8	L'évolution de la taille des grains <L> en fonction du temps de broyage.	44
Figure III.9	L'évolution du taux de microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des phases ZrO ₂ (1) et ZrO ₂ (2) en fonction du temps de broyage	45
Figure III.10	L'évolution de la proportion des phases en fonction du temps de broyage	45
Figure III.11	L'évolution de la probabilité de présence d'antiphases en fonction du temps de broyage	46
Figure III.12	Evolution de la densité de dislocation (ρ) en fonction du temps de broyage.	47
Figure III.13	L'évolution du coefficient de Poisson des phases ZrO ₂ (1) et ZrO ₂ (2) en fonction du temps de broyage.	49

N°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Propriétés physiques du zirconium	12
Tableau III.1	Paramètres cristallins (a, b et c) des différentes phases et déviations relatives (Δa , Δb et Δc).	41

Symbole	Définition	Unité / Remarque
a, b, c	Paramètres de maille cristalline	nanomètre (nm)
α, β, γ	Angles entre les axes cristallins	degrés (°)
λ	Longueur d'onde des rayons X (Cu K α)	nanomètre (nm)
$d_{\{hkl\}}$	Distance entre les plans réticulaires (indice de Miller)	nanomètre (nm)
$\theta, 2\theta$	Angle de diffraction (loi de Bragg)	degrés (°)
L	Taille moyenne des cristallites	nanomètre (nm)
β	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM)	radians ou degrés
Φ	Pourcentage de phase (fraction volumique)	%
$\sigma, \langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Microdéformation moyenne	sans unité
R_p	Facteur de profil (Rietveld)	sans unité
R_wp	Facteur de profil pondéré (Rietveld)	sans unité
χ^2	Indice de qualité de l'ajustement (Rietveld)	Valeur idéale proche de 1
y_i	Intensité expérimentale mesurée	-
y_ci	Intensité calculée par le modèle	-
w_i	Poids associé à chaque point de mesure : $w_i = 1/y_i$	-
n	Ordre de réflexion (dans la loi de Bragg)	Nombre entier naturel
H	Largeur à mi-hauteur (loi de Caglioti)	degrés ou radians
U, V, W	Coefficients de la loi de Caglioti (instrumentation)	sans unité
M	Résidu de l'ajustement Rietveld	sans unité

Introduction Générale

Les nanomatériaux sont au cœur du développement scientifique et technologique moderne en raison de leurs applications potentielles dans divers secteurs tels que, la production et le stockage de l'énergie, les technologies de stockage de l'information...etc. Ils définissent par qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 100 nm. La réduction de la taille des grains d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres conduit à la modification de la plupart de ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et magnétiques. Ces propriétés sont liées principalement à la prédominance du rapport surface/volume et du nombre important d'atomes situés en surfaces (nanoparticules), aux interfaces (multicouches nanocristallins) et dans les joints de grains (poudres nanostructurées). Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour la fabrication des nanomatériaux, le broyage haut énergie ou le mécano-synthèse est l'un de ces techniques.

Le Zirconium est comparable à un métal de transition dur, brillant et exceptionnellement résistant à la corrosion. Il existe sous une forme cristalline en tant que métal blanc et ductile et sous une forme amorphe en tant que poudre noire bleue. Il se trouve toujours associé à l'élément oxygène.

La zircone est un matériau céramique connu depuis plusieurs années. En raison de sa résistance, de sa biocompatibilité et de son attrait esthétique. Elle est largement utilisée en dentisterie pour les couronnes, les bridges et les implants, remplaçant ainsi les métaux traditionnels. Ses propriétés comprennent une grande résistance à la fracture, une excellente transparence et une grande durabilité. Différentes formes de zircone sont disponibles, chacune adaptée à des applications spécifiques. La zircone est également utilisée dans d'autres domaines comme l'industrie, en raison de sa résistance à la corrosion et à la chaleur.

L'objectif du présent travail est de comprendre le mécanisme de transformation des poudres ZrO_2 , par broyage mécanique haute énergie, en utilisant un broyeur planétaire type Ritch PM 400, et d'observer l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales. Nous avons réparti notre mémoire en trois chapitres avec une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique concernant les nanomatériaux, les processus de leur fabrication et leur classification, le système Zr-O et leurs applications.

Le deuxième chapitre est dédié à l'aspect expérimental. Il traite le broyage mécanique haute énergie et la diffraction des rayons X, ainsi que la méthode d'affinement des DRX.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions

Finalement, nous terminons le manuscrit par *une conclusion générale* et une bibliographie.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les nanomatériaux, leur classification, les procédés de leur élaboration et leurs propriétés ainsi que généralités sur la zicone et leurs applications.

I.1 LES NANOMATERIAUX

I.1.1 Définition

Les nanomatériaux sont des substances composées d'une multitude de quelques milliers à des dizaines de milliers d'atomes, avec une dimension qui ne dépasse pas 100 nanomètres. L'idée des nanomatériaux a véritablement vu le jour lorsque les spécialistes en céramique et en métallurgie ont remarqué que la modification de la microstructure de leurs matériaux influençait leurs caractéristiques (*Marc, 2001*).

D'après la taille des grains, entre 30 et 50% du volume de ces matériaux présente une structure nanométrique formée par les joints de grains ou les interfaces. Cela entraîne des caractéristiques spécifiques, différentes de celles du matériau conventionnel à grains micrométriques. Ces modifications touchent également les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques et électriques (*Gaffet, E et al., 1992*). Trois effets majeurs sont à l'origine de ces nouvelles caractéristiques des nanomatériaux qui sont :

- l'effet de confinement qui associé à la petite taille des grains.
- l'expansion des surfaces et interfaces ainsi qu'aux propriétés associées.
- l'accroissement des interactions entre les composants lorsque l'échelle du mélange se réduit jusqu'à mono-domaine (*Galerie, 2003*).

I.1.2 Les familles de nanomatériaux :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (figure I.1) qui sont : les nano-objets et les matériaux nanostructurés (*Ricaud M, 2012*):

➤ Les nano-objets :

Il s'agit de matériaux qui possèdent une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique, soit environ entre 1 et 100 nm. On peut identifier trois catégories distinctes parmi les nano-objets (*Gaffet, E et al., 1992*).

- ☆ **Les nanoparticules** : qui se réfèrent à des nano-objets ayant des dimensions externes dans la gamme nanométrique, comme les nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane ...etc,
- ☆ **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobatonnets** : sont présentés des nano-éléments dont deux dimensions qui sont à l'échelle nanométrique, tandis que la troisième dimension est nettement plus grande (longueur s'étendant de 500 à 10 000 nm) comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de polyester.

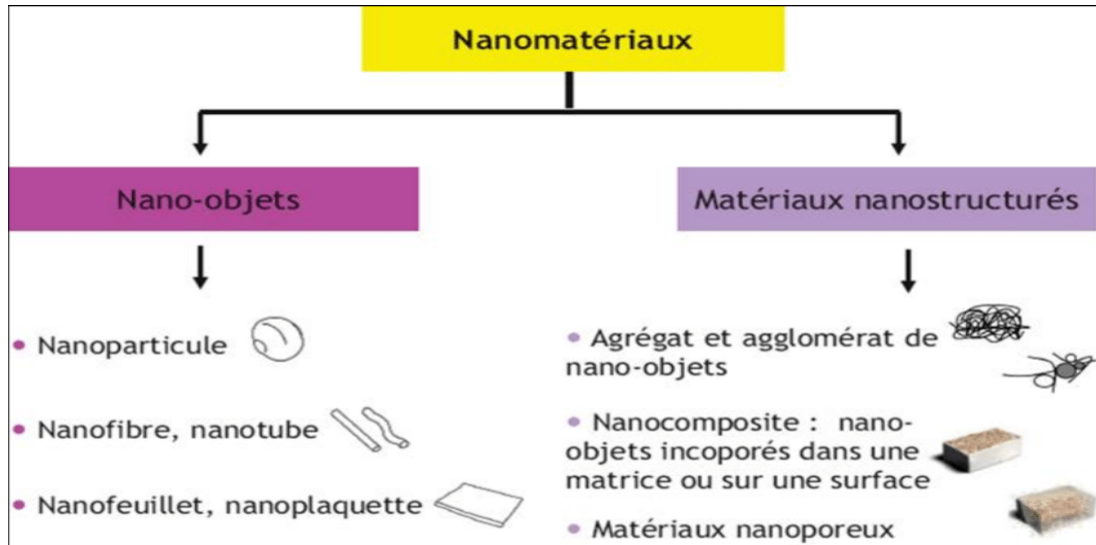


Figure I.1: Classification des nanomatériaux (Canu, I. et al., 2015)

☆ **Les nano-feuillets et les nano-plaquettes :** sont des nano-objets dont une dimension externe est à l'échelle nanométrique tandis que les deux autres dimensions sont nettement plus grandes.

➤ **Les matériaux nanostructurés:**

Ces matériaux ont une structure interne ou de surface au niveau nanométrique (figure I.1.) (Florent F, 2006). On peut distinguer diverses catégories des matériaux nanostructurés, tels que :

☆ **Les agrégats et agglomérats de nano-objets :** les nano-objets peuvent exister en tant que particules primaires (individuelles), ou comme agrégats ou agglomérats dont la taille dépasse nettement 100 nm (Daniel B, 2015).

☆ **Nano-composites :** sont constitués en tout ou partie de nano objets qui leur donnent des propriétés spécifiques ou améliorées liées à leur dimension nanométrique (Ajayan P.M, et al., 2003)

☆ **Nano-poreuses :** ces matériaux contiennent des pores de dimension nanométrique. Les aérogels de silice sont des substances nanoporeuses possédant d'excellentes capacités d'isolation thermique (Ricaud M, 2012).

I.1.3 Classification des nanomatériaux selon la dimension :

Les nanomatériaux ont été classés, dans différentes catégories, selon la dimensionnalité (0-D, 1-D, 2-D et 3-D) (Ashby, M. F et al., 2009).

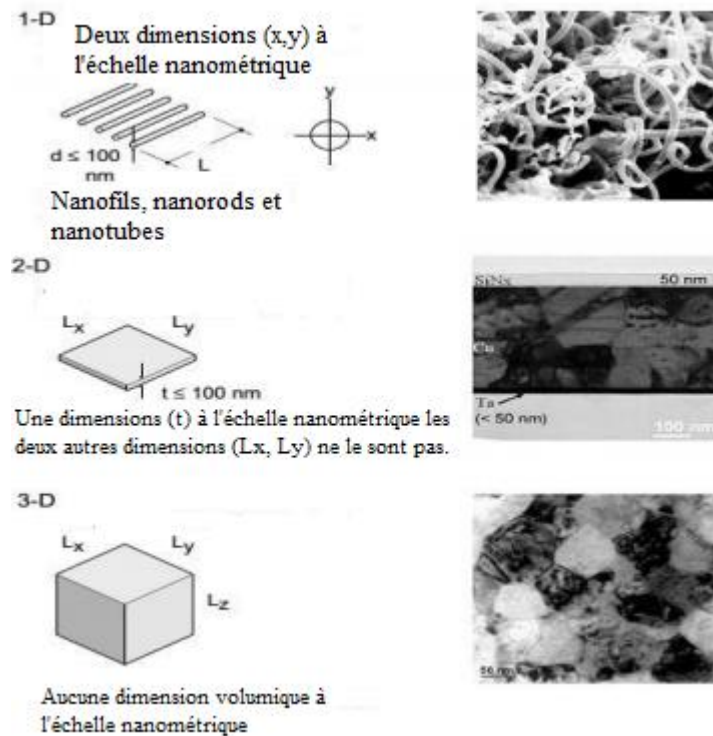


Figure 1.2: Classement de nanomatériaux selon leur dimensionnalité (Ashby, M. F et al., 2009).

- ☆ **Dimension 0 : Clusters d'atomes:** cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètre.
- ☆ **Dimension 1 : les fibres ultrafines, les nanotubes :** le diamètre de ces objets et de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.
- ☆ **Dimension 2 : Films minces et multicouches:** ce sont les dépotes en couche minces. Nous retrouvons dans cette catégorie les multicouches pour application électroniques mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements pour applications mécaniques (résistance au frottement et /ou à l'abrasion).
- ☆ **Dimension 3: les nanomatériaux massifs :** nous ajouterons également les poudres mécaniques nanostructures essentiellement produites par les procédés mécaniques de type mécano-synthèse. Nous pourrions introduire dans cette classe tous les matériaux nanophasés qui sont constitués de grains mono ou polyphasés ayant une taille caractéristique entre 1 et 100 nm.

I.1.4 Propriétés des nanomatériaux :

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à gros grains.

➤ I.1.4.1. Propriétés physiques :

L'analyse et le contrôle des phénomènes qui demeurent incompréhensibles à une échelle au-delà de 100 nm deviennent envisageables grâce à la réduction de la dimension des grains à des mesures correspondant aux tailles caractéristiques des défauts régissant certaines propriétés telles que les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains. L'existence d'une proportion significative d'atomes aux interfaces et le nombre d'atomes à la surface, (Figure I.3) qui s'accroît avec le raffinement des particules (*Etchart-Salas, R, et al., 2008*) altère la structure des matériaux nanocristallins et toutes leurs propriétés physiques (*Gherib M, 2013*).

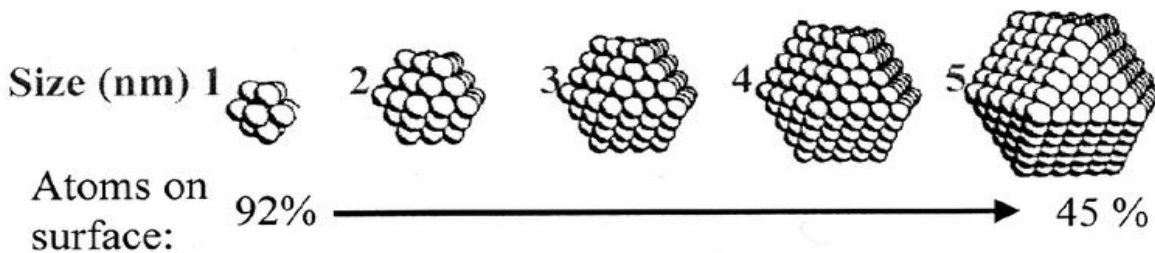


Figure I.3: Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat (*Ricaud M, 2012*).

❖ Expansion thermique :

L'expansion thermique des matériaux nanocristallins dépasse celle des matériaux à grains micrométriques en raison du large volume interfacial existant dans les nanomatériaux. Effectivement, le calcul du coefficient thermique du Cu nanocristallin, dont la taille de grain est de 8 nm et qui a été élaboré par condensation sous gaz inerte, s'établit autour de $31 \cdot 10^{-2} \text{K}^{-1}$. Cette valeur représente le double de celle du cuivre monocristallin (*Angelo, G, 2007*).

❖ Energies et diffusion :

Les joints de grains régissent principalement les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux. La diminution progressive de la taille des grains et l'augmentation de la région des joints de grains associés à l'expansion du réseau cristallin contribuent à l'augmentation de l'énergie libre du système. Les énergies d'activation de la diffusion au sein des nanocristaux sont approximativement trois fois inférieures à celles observées dans les cristaux de taille micrométrique. Par conséquent, en raison du mouvement important des joints, la croissance

des grains se produit à des températures assez basses. Cependant, la présence d'impuretés freine cette croissance en ancrant les joints, ce qui entraîne une diminution de leur énergie et de la force motrice thermodynamique associée à la croissance des grains (Zhang D.L, 2004).

➤ **I.1.4.2 Propriétés mécaniques :**

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux sont fortement liées à la nature et la densité des défauts structuraux, ainsi que à la présence de contraintes internes qui permettent de modifier les contraintes élastiques. Les mesures du module élastique ont montré des écarts importants entre les nanomatériaux et les matériaux à gros grain en raison des différents défauts (porosités, fissures...) introduits lors de la synthèse du matériau (Kubinski D.Jet al., 1995). Toutefois, le contrôle des conditions d'élaboration réduit ces écarts. Il a été montré que le module d'Young du tungstène nanocristallin est le même celui du matériau massif (Dong-Qin Ma et al., 2021).

➤ **I.1.4.3 Propriétés structurales :**

La structure atomique des nanomatériaux a été étudiée par plusieurs méthodes de caractérisation telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à transmission haute résolution et la diffraction de neutrons. La structure des cristaux nanométrique est formée d'un ensemble des grains cristallisés séparés par des joints des grains (figure I-4). La réduction de la taille des cristallites conduit à une augmentation importante de la fraction volumique des joints de grains. Par exemple pour des tailles des grains de 50 nm et 20 nm, la fraction volumique des joints du grain peut atteindre des valeurs de l'ordre de 6% et 14% respectivement (Tjong, S et al., 2004).

Les joints de grains constituent des composantes essentielles des matériaux cristallins. Ils ont une importance considérable dans l'amélioration de différentes propriétés de nanomatériau. Quand le nombre de dislocations est minimal, leur interaction est limitée, ce qui facilite la déformation plastique. Si le nombre de dislocations s'accroît, certains mouvements seront entravés, entraînant ainsi un durcissement par écrouissage. Ils freinent la propagation des plans de glissement d'un grain à l'autre, augmentant ainsi la résistance du matériau à la traction (un polycristal a donc une meilleure résistance à la traction qu'un monocristal). Outre ces aspects géométriques, la caractéristique essentielle des nanomatériaux est la proportion significative d'atomes située aux joints de grains à cause de :

- ✧ Le rapport surface/volume change comme l'inverse de la taille des grains ;
- ✧ la nature transverse des joints augmente pour les plus petites dimensions de grains (30 nm).

Dans le domaine nanométrique, on attribue généralement la plupart des modifications de propriétés au volume des grains.

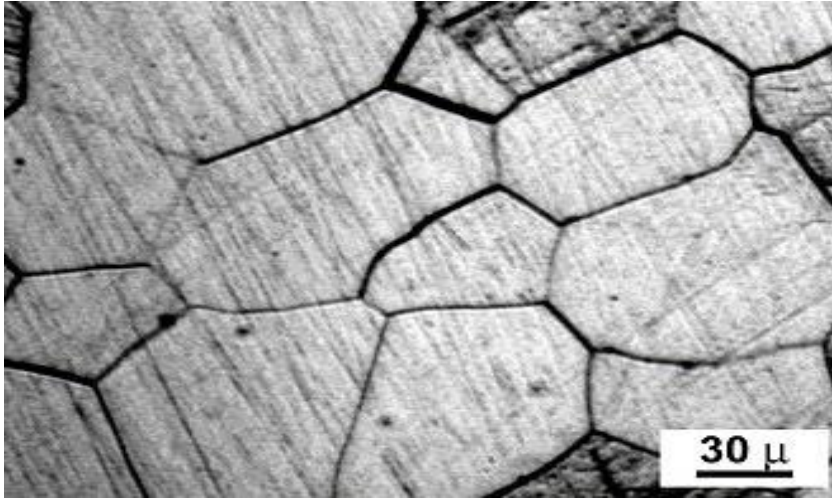


Figure I.4: Microstructure du VT22 ($\text{Ti}_5\text{Al}_5\text{Mo}_5\text{V}_{1,5}\text{Cr}$) après trempe (Galerie, 2003)

I.1.5 Fabrication des nanomatériaux

La fabrication des nano-objets nécessite des outils et des techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire. Il y a deux voies pour la fabrication des nanomatériaux : La voie ascendante ou « bottom up » et la voie descendante ou « top down ». (Figure I.5)

- ☆ **Les méthodes ascendantes** : ces méthodes permettent l'assemblage ou le positionnement des atomes ou des molécules de façon précise, et la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. L'approche ascendante fait appel à des procédés d'élaboration physico-chimiques comme l'électrodéposition, la pulvérisation et la méthode sol-gel.
- ☆ **Les méthodes descendantes** : consistent en la miniaturisation des systèmes existants. Les structures sont, ainsi, graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des tailles nanométriques. Les méthodes « top down » sont essentiellement fondées sur l'application de sollicitations mécaniques sévères tels que les chocs violents ou les déformations plastiques sévères. Parmi ces techniques, on cite le broyage mécanique haute énergie, la déformation à grande vitesse, etc.

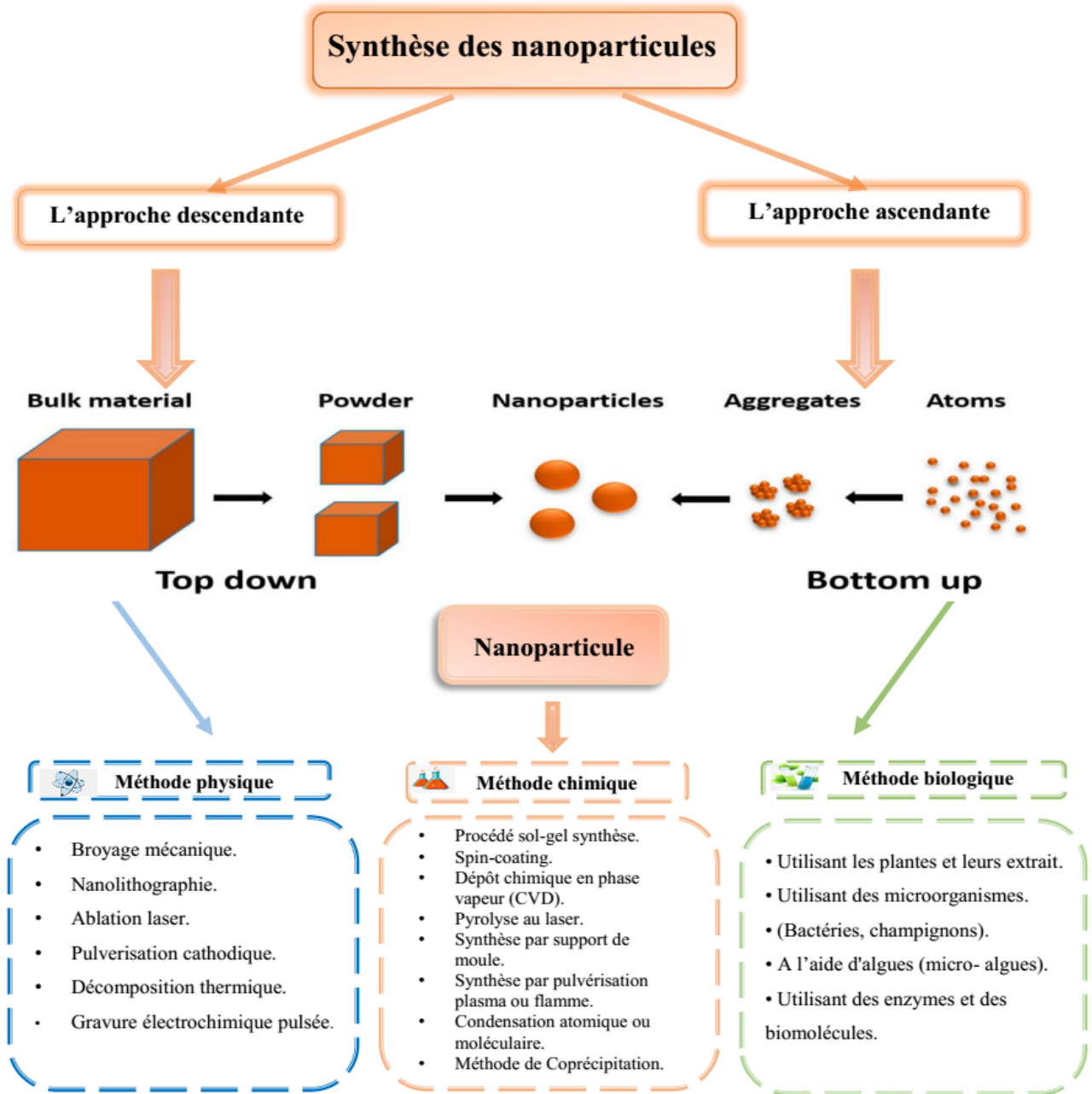


Figure I.5 : Différentes approches et des méthodes des synthèses des nanoparticules (Kumari, S et al., 2021 .; Remita, H et al., 2024)

I.2 ALLIAGE ETUDIE

I.2.1 Les Eléments purs

1.2.1.1. Le Zirconium pur

Le zirconium est un élément assez répandu dans la croûte terrestre, il se classe au onzième rang parmi les métaux selon leur abondance décroissante. Grâce à sa section efficace d'absorption de neutrons extrêmement faible, la zircone est considérée comme le matériau

nucléaire par excellence. Il est utilisé principalement comme matériau de revêtement de combustibles nucléaires dans les réacteurs à eau pressurisée (PWR), à eau bouillante (BWR) ou à eau lourde (CANDU). Il présente sous la forme de zircon ZrSiO_4 contenant 64% ZrO_2 . Un autre minéral, la baddeleyite est constituée par le dioxyde de zirconium ZrO_2 à peu près pur (96 à 99)% ZrO_2 est moins répandu (*Bihouix, P, 2010*). (Figure I.6)



Figure I.6 : zirconium pur (*ZR0899 Zirconium Rod*)

I.2.1.1 Propriétés structurales du zirconium

Le zirconium fait partie de la seconde série de transition. Il possède deux variétés allotropiques :

- ☆ la phase « α » stable jusqu'à 862°C et de symétrie hexagonale pseudo compacte ($a_0 = 3,2321 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,1474 \text{ \AA}$ et $c_0/a_0 = 1,593$ à 25°C).
- ☆ la phase « β » stable aux hautes températures est de structure cubique centrée ($a_0 = 3,61 \text{ \AA}$ à 867°) (*Robertson.J.A.L, 1981*).

Selon le diagramme de la figure (I.7), Aux deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique, s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression qui s'appelle « ω -Zr ». Son système cristallin est de structure hexagonale avec un rapport de paramètres de maille c/a de 0.627 ($a_0 = 5,04 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,14 \text{ \AA}$) (*Levin.E.M, 1975*). La transformation allotropique α -Zr vers ω -Zr peut avoir lieu à $T = 25^\circ\text{C}$ sous une pression de 2.2 GPa mais, la transformation α -Zr vers la phase β -Zr peut avoir lieu à haute température (entre 750°C et 810°C) ou sous une forte pression (*Feaugas.X et al., 2009 ; Forgeron.Tet al., 2000*).

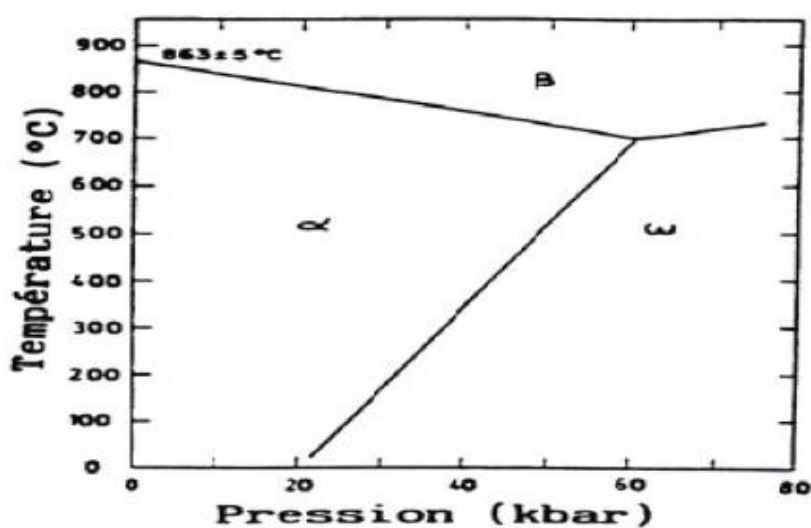


Figure I.7 : Diagramme pression-température de Zr (Feaugas.X et, 2009).

I.2.1.2 Propriétés physiques du zirconium :

Le tableau suivant présente les principales propriétés physiques du zirconium, permettant de mieux comprendre ses caractéristiques:

Tableau I.1: Propriétés physiques du zirconium

Numéro atomique	40
Abondance dans la croûte terrestre (g/t)	220
Section efficace d'absorption de neutrons (barn)	0,183
Nombre d'isotopes	5
structure cristalline à température ambiante	Hexagonale compact (α)
Température de la transformation allotropique T:(°C)	865
Structure cristalline au-dessus de T _t	Cubique centrée (β)
Densité à 20 °C (g.cm ⁻³)	6.5
Température de fusion (°C)	1850
Coefficient de dilatation à 25 °C (10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)	5,8
Chaleur spécifique à 25 °C (J.kg ⁻¹ . C ⁻¹)	267
Conductivité thermique à 25 °C (W.m ⁻¹ . C ⁻¹)	21,1
Diffusivité thermique (10 ² .cm ⁻¹ .s ⁻¹)	11,8
Résistivité électrique à 25 °C ($\mu\Omega$.cm)	44
Enthalpie de formation des oxydes en Kcal/mole	-271,5

Le zirconium est un matériau réfractaire qui présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes pour des applications industrielles. Il est connu pour ses très bonnes propriétés mécaniques, à son excellente tenue à la corrosion et à sa très faible section efficace de capture des neutrons thermiques (0,18 barn environ ; 1 barn = 10^{-24}cm^2) (Rudling and Wikmark 1999).

Le zirconium (Zr) est l'élément de numéro atomique $Z=40$ et de masse atomique $M=91,224\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est un métal de transition qui appartient, comme le titane et le hafnium, à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments. Les principales propriétés physiques du zirconium sont illustrées sur le tableau I.1.

I.2.2 La zircone

La zircone est l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés, depuis plusieurs décennies (figure I.8). Le ZrO_2 est un matériau d'un grand intérêt technologique, qui présente une bonne couleur naturelle, une résistance à la transformation, une grande solidité, et qui est un excellent matériau résistant à la corrosion (Keiteb, A.S., 2016).



Figure I.8 : la zircone

I.2.2.1 Diagramme d'équilibre du système Zr-O :

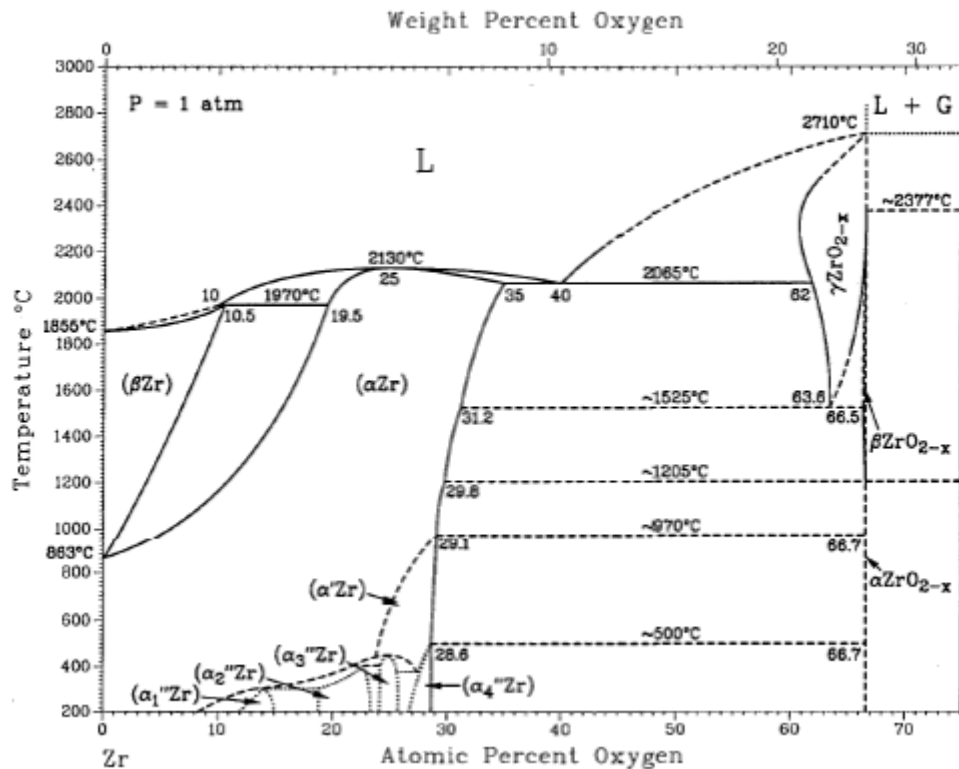


Figure I.9 : Diagramme d'équilibre du système Zr-O à pression atmosphérique (*M. Guillaume Zumpicchiati, 2015*)

Le diagramme d'équilibre Zr-O indique que la seule phase stable de l'oxyde de zirconium est ZrO_2 (zircon). Elle est un cristal polymorphe qui se présente sous trois formes cristallographiques: monoclinique, tétragonale et cubique. La zircon monoclinique est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Les structures tétragonale et cubique, quant à elles, sont métastables. Le diagramme de phases du système binaire zirconium-oxygène (Figure I.8) permet notamment d'estimer les fractions de phases α -Zr et β -Zr en fonction de la teneur en oxygène du système, ainsi que les limites de solubilité de l'oxygène dans ces phases (*Okamoto.H,2007*). La zircon existe sous trois variétés cristallines en fonction de la température:

- ★ **La phase monoclinique :** de groupe d'espace $P21/c$ (figure I.9), stable de la température ambiante jusqu'à 1170°C , dont les paramètres de maille sont les suivants: $a = 0,51454 \text{ nm}$, $b = 0,52075 \text{ nm}$, $c = 0,53107 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 99^\circ23$ et la densité est de 5830 kg.m^{-3} . Le module d'Young de la zircon (ZrO_2) monoclinique est autour de 150

- 200 GPa et leur dureté est d'environ de 9.2 GPa pour une pureté > 98 % (A.Bravo-Leon et al. 2002)

☆ **La phase tétragonale** est de groupe d'espace $P4_2/nmc$ (Figure I.9), stable dans [1170°C à 2370°C]. Les paramètres de maille de cette structure sont les suivants $a = b = 0,512 \text{ nm}$, $c = 0,525 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La densité est de 6100 kg.m^{-3} . Le module d'Young de ZrO_2 tétragonale est plus élevée qui atteint 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) (O.Bernardet al.,2007).

☆ **La phase cubique** : de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (figure I.9) est stable au-delà de 2370°C jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = c = 0,509 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ avec une densité de 6090 kg.m^{-3} . Le module d'Young de cette structure est compris entre 171 et 288 GPa (J.F.Shackelford et al.,2008).

Ces trois structures sont représentées schématiquement dans la figure I.10.

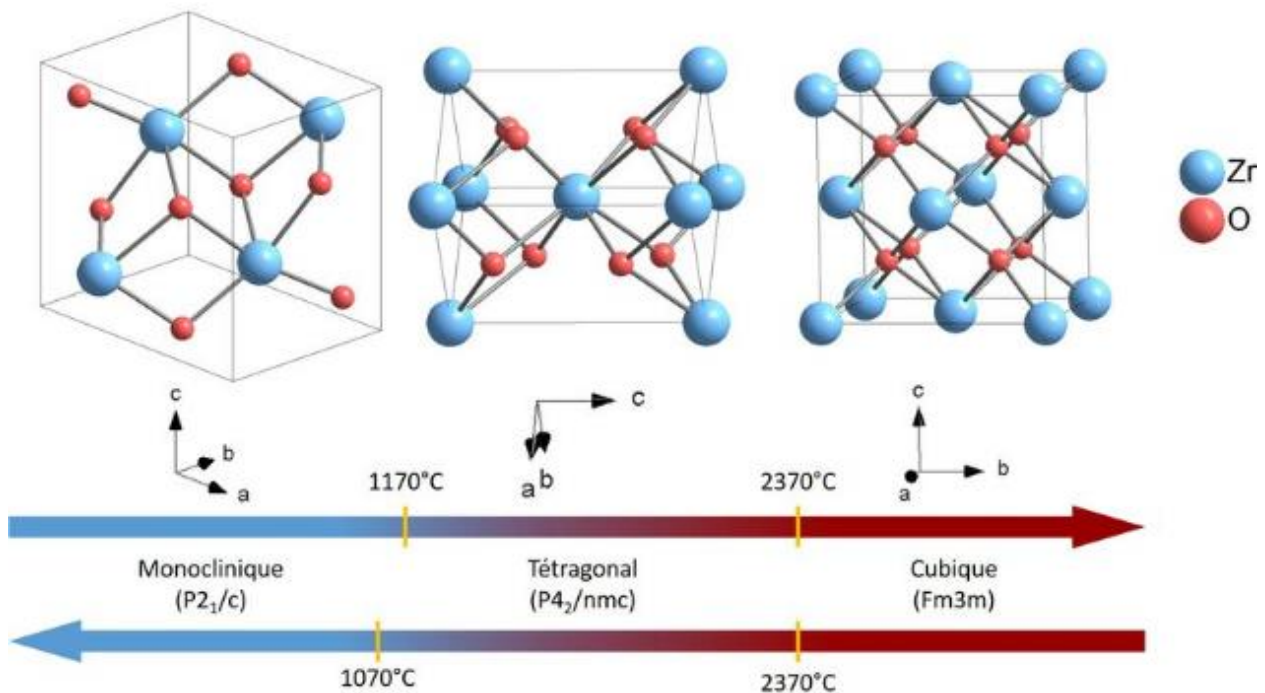


Figure I.10 : Représentation des différentes mailles élémentaires des phases de ZrO_2 (Qi, B.,2022 ; Dejou J, 2010)

Les changements de phases sont différents dans chacun des deux cas. La transformation allotropique cubique \rightarrow tétragonale est dite displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c . La transition tétragonale \rightarrow monoclinique est dite martensitique avec une augmentation importante du volume de la maille cristalline (~5%).

I.2.2.2 Les alliages à base de ZrO_2

Les alliages à base de zirconium sont des matériaux composites contenant de ZrO_2 comme composante principale, combinés à d'autres éléments pour améliorer leurs propriétés.

J.D.Comins et al.ont montré que le dopage de la zirconium cubique dopée par les oxydes tels que CaO et Y_2O_3 augmentée sa conductivité ionique à des hautes températures (*J.D.Comins et al, 1990*). En plus, Les composites de zirconium et d'alumine (Al_2O_3) offrent une combinaison de propriétés, où l'ajout de zirconium à l'alumine améliore la résistance à la corrosion et la ténacité du matériau, tout en conservant l'excellente durabilité et la résistance à l'usure de l'alumine. Il en résulte une céramique nettement plus résistante et durable que la zirconium ou l'alumine seules (*Brodhag, C. et al., 1988*).

Par ajouts de plusieurs oxydes à savoir oxyde de l'yttrium, de magnésium, de cérium. La zirconium polycristalline tétragonale stabilisée à l'yttrium est actuellement la plus couramment employée, présentant des propriétés de résistance mécanique supérieures aux standards minimaux exigés pour les infrastructures. La zirconium exhibe une grande résistance à la flexion (> à 900MPa) et à la rupture (> à 5.6 MPa), de ce fait, lorsqu'elle est soumise à des contraintes mécaniques importantes, sa microstructure s'ajuste comme suit : quand une fissure apparaît, les cristaux environnants changent de la structure tétragonale vers la structure monoclinique, engendrant une expansion de volume de 4%. Cela aide à ralentir la progression de cette fissure (*Probster K., 2013; Philip A.et al., 2011*).

I.2.2.3 Les propriétés de la zirconium

Les alliages à base de zirconium sont des matériaux essentiels dans l'industrie nucléaire en raison de leur stabilité thermique, de leur durabilité mécanique et de leur faible section efficace de neutrons thermiques. En plus, la corrosion peut avoir un impact significatif sur leur sécurité et leur durée de vie. Les propriétés de la zirconium sont souvent liées à sa structure cristalline, sa composition et la taille des nanoparticules. Ce matériau se distingue par des propriétés diélectriques et mécaniques spécifiques (*P. Deydier,1988*) telles que :

- ✧ Une bonne stabilité chimique
- ✧ Une faible conductivité thermique
- ✧ Un point de fusion élevé

- ✧ Un coefficient de dilatation thermique relativement élevé.). D'ailleurs la valeur du coefficient de dilatation thermique de la zircone (ZrO_2) massive polycristalline tétragonale est $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ similaire à des alliages ferreux.
- ✧ Une bonne conductivité ionique : la conductivité de ZrO_2 tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène et la zircone (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique (*P. Deydier, 1988*).

Le ZrO_2 est un matériau biocéramique qui a fait l'objet d'une attention accrue dans les structures biomimétiques en raison de sa résistance mécanique élevée, de son excellente biocompatibilité et de sa grande stabilité chimique. Ils ont montré une potentielle activité contre diverses cellules cancéreuses, contre différentes souches bactériennes et une excellente activité antioxydante. Le nanocomposite de ZrO_2 présente aussi une sensibilité élevée pour la détection du glucose et d'autres entités biologiques (*Noumbissi, S., 2015*).

I.2.2.4 Applications des alliages à base de ZrO_2 :

Les alliages à base de ZrO_2 sont des matériaux polyvalents qui offrent une combinaison unique de propriétés mécaniques, chimiques et thermiques. Ils sont utilisés dans une grande variété d'applications industrielles et biomédicales tels que :

- ✓ **Céramiques:** la zircone est utilisée dans les céramiques techniques pour des applications telles que les revêtements protecteurs, les composants de machines et les matrices de capteurs (*Keiteb, A.S., 2016*).
- ✓ **Biomédical:** la zircone stabilisée est utilisée dans les implants dentaires, les prothèses orthopédiques et les dispositifs médicaux (*Kautz, E. et al., 2023*).
- ✓ **Nucléaire:** les alliages de zirconium sont utilisés dans les réacteurs nucléaires pour les gaines des éléments combustibles (*Bihouix, P., 2010*).
- ✓ **Electronique :** ZrO_2 est considérée comme un bon matériau d'isolation électrique, utilisé pour la fabrication des transistors, des condensateurs et des nouvelles générations de mémoires de stockage (*N. K. Masuda Y, 2007*).
- ✓ **Optique :** grâce de sa bonne transparence (environ 42%) et de son indice de réfraction élevé (2,12), il est utilisé comme élément de base dans la conception de miroirs laser et d'équipements infrarouges (*Sylvia G. E. Turrell1, 2006*).

- ✓ **Thermique :** la zircone, souvent dopée, est utilisée comme barrière thermique pour réduire le transfert de chaleur et augmenter les performances des turbines à gaz en protégeant les pièces métalliques (*G. Bertrand et al., 1997*)
- ✓ **Autres applications:** la zircone est également utilisée dans les piles à combustible, les revêtements thermiques et les matériaux de haute performance. En plus, La zircone en poudre sert par exemple comme catalyseur ou support de catalyseur des processus (*R. J. Gorte et al., 2003*)

I.2.3 conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les nanomatériaux, leurs propriétés uniques liées à leur structure à l'échelle nanométrique, ainsi que les différentes méthodes de synthèse. Un accent particulier a été mis sur la zircone (ZrO_2 2), ses phases cristallines, ses propriétés remarquables, et ses nombreuses applications industrielles et biomédicales. Cette base théorique est essentielle pour comprendre l'intérêt scientifique et technologique porté à la zircone.

CHAPITRE II

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées la méthode d'élaboration des poudres ZrO_2 nanostructurées qui est le broyage mécanique haute énergie, ainsi que la technique de caractérisation structurale, microstructurale à savoir la diffraction des rayons X.

II.1. LE BROYAGE MECANIQUE HAUTE ENERGIE

II.1.1. Définition

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin (*Benjamin et al.,1970*). Pour réaliser des dispersions d'oxydes dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes (*Koch et al.,1983*) des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés (*Fecht et al.,1990*). Les métaux ont été cobroyés dans un broyeur fortement énergétique, produisant une poudre fine selon un mécanisme alterné de fractures et de soudures froides. Cette technologie a connu par la suite un essor considérable, non seulement du point de vue expérimental pour obtenir de nouveaux matériaux difficiles voire impossibles à obtenir par les méthodes traditionnelles telles que la solidification par fusion, le traitement plasma et le dépôt en phase vapeur (*Gaffet et Bernard, 2002*).

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

II.1.2. Principe

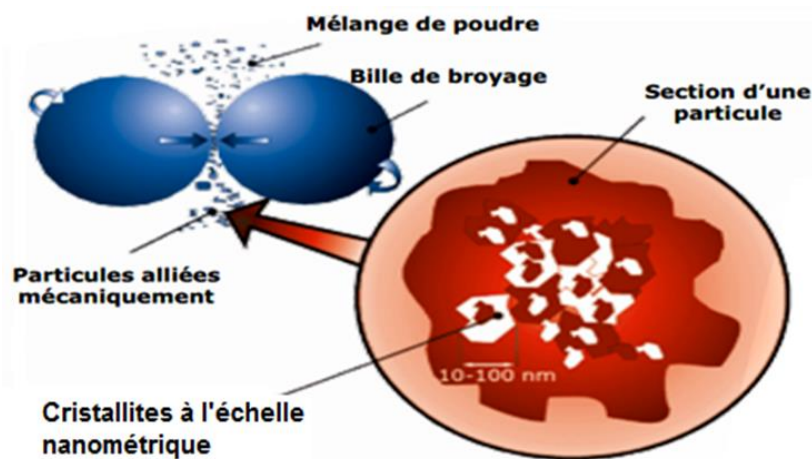


Figure II.1 : Schéma de principe du broyage à haute énergie

Le processus de broyage à haute énergie implique l'agitation vigoureuse d'une poudre et de billes à l'intérieur d'une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre

sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. La taille finale des agrégats de poudre est déterminée par le rapport entre les fréquences de fracture et de recollage. Ces trois phénomènes sont responsables de la formation d'une structure nanocristalline, comme illustré dans la figure II.1. Au cours du processus de broyage, la poudre subit des déformations plastiques sévères, créant ainsi de nombreux défauts ponctuels tels que des lacunes et des atomes interstitiels, ainsi que des bandes de cisaillement contenant des réseaux de dislocations. (*Fecht et al., 1992*) et (*Valdrè, G et al., 1999*).

Pendant le processus de broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément. Cela entraîne deux résultats principaux: premièrement, une augmentation notable de la dureté du matériau avec le temps de broyage et deuxièmement, l'accumulation substantielle d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne peut être libérée que lors de recuits post-broyage (*Fecht et al., 1990*). Une fois que la taille limite des grains est atteinte, le taux de déformation diminue légèrement à cause des recombinaisons des dislocations pendant la phase de désorientation des sous grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (*Zhao et al., 2001*) et (*Goodrich et al., 1996*).

II.1.3. Paramètres du broyage

La mécanosynthèse présente le défi de prédire le produit final pour des conditions de broyage spécifiques. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une approche empirique qui permet de comprendre l'influence des paramètres de broyage. Ce paragraphe commence par présenter les paramètres clés du broyage: la nature des poudres initiales, les caractéristiques du broyeur (type, taille et nombre des billes, intensité et durée du broyage, etc.), ainsi que l'atmosphère et la température pendant le broyage. (*Gaffet et al., 1992*).

❖ *Nature des poudres:*

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir des éléments de propriétés voisins plutôt qu'à partir des éléments de propriétés complètement différentes. (*Gaffet et al. ; 1992*).

Les mélanges de poudres initiales peuvent être classés en différents types: mélange de poudres ductiles-ductiles, mélange de poudres fragiles-fragiles et mélange de poudres ductiles

fragiles. Dans ce dernier cas, le procédé de broyage implique la présence d'une phase métallique ductile et d'une phase fragile. (*Benjamin, 1970*). Lorsque la phase fragile est soluble dans la phase ductile, un alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles, permettant ainsi d'atteindre une homogénéité chimique.

❖ *Le type de broyeurs*

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé (figure II.2) (*Gaffet et al., 1992*). Le milieu dans lequel s'effectue le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes est utilisés (Ar, He) pour éliminer la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. (*Schiffini et al., 1998*) Il a été constaté que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans les poudres finales, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans les composées finales. La mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte) en fonction de la nature de l'atmosphère de broyage.

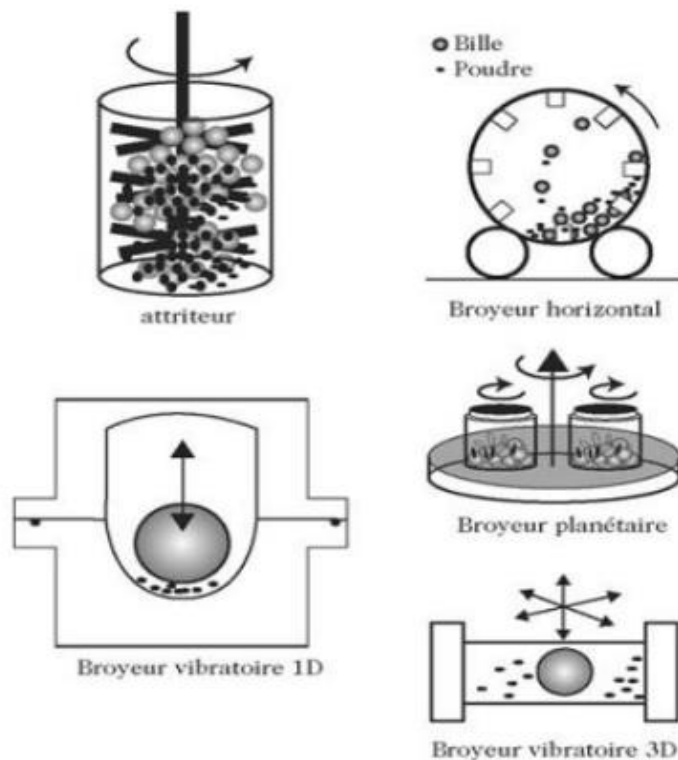


Figure II.2: Différents types des broyeurs: attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D (*Gaffet et al., 1999*).

La contamination constitue un défi majeur en mécanosynthèse car elle est présente de manière inhérente. Parmi les facteurs contribuant à la contamination des poudres, on compte l'atmosphère de broyage, les billes et les jarres. Le niveau de contamination dépend de l'énergie du broyeur, de la durée de broyage et de la température atteinte dans la jarre, comme mentionné par (*Schiffini et al., 1998*).

Il dépend également des types de poudres broyées (fragile, ductile) et de la taille des particules. Les agents de contrôle du processus de broyage, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 à 5 % en masse aux poudres broyées, peuvent former des produits de contamination intégrés dans le composé final, comme souligné par (*Schiffini et al., 1998*).

Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements: ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par choc (*Gaffet et al., 1992*)

❖ *L'intensité de broyage:*

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée). Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "Pulverisette 5" et "Pulverisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées (*Gaffet et al .;1992*), d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "Pulverisette " (*Gaffet et al .;1992*).

Différents types de broyeurs sont utilisés, Fig. (2.2), ils diffèrent par leurs efficacité de broyage, leurs vitesse de broyage, l'efficacité du système de refroidissement et de contrôle de l'atmosphère. Le principe est le même mais ce fait par agitation, vibration ou rotation en utilisant différents outils de broyage (avec bille ou batonnet) et position (Horizontale ou verticale). Cependant, une vitesse élevée peut entraîner le maintien des billes collées sur les parois sans agir sur la poudre, augmentant ainsi la température de la jarre, ce qui peut avoir un impact négatif sur le produit final, comme mentionné par (*Schiffini et al., 1998*). Les caractéristiques physiques des outils de broyage, y compris leur type d'acier, leur dimension et leur nombre, influent sur l'efficacité du broyage.

❖ *Temps de broyage*

Le temps de broyage est un paramètre très important, c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final (*Gaffet et al., 2002*). Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ. Il faut noter que le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses. Les broyeurs planétaires type Restch PM, par exemple, sont jusqu'à 60% plus rapides par rapport aux broyeurs à billes traditionnels qui servent de référence.

❖ *Température de broyage*

L'influence de la température de broyage sur le processus de formation du produit final. Il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, cependant on peut l'estimer en utilisant des modèles appropriés (*R. C. Schwarz et al., 1986*). Pendant le broyage, une augmentation de la température est observée en raison des contraintes de cisaillement considérables exercées. Cette élévation de température conduit à une augmentation de la taille des cristallites, mais simultanément réduit leurs contraintes ainsi que la solubilité à l'état solide. Des variations de température ont été constatées entre les billes de broyage et la paroi du conteneur, ainsi qu'entre différents types de poudres broyées (ductiles, fragiles). Selon la composition du mélange final, différentes températures peuvent être préférées. Toutefois, la majorité des procédés de broyage mécanique haute énergie sont menés à température ambiante. La température mesurée la plus élevée (180°C) a été atteinte lors du broyage d'un alliage Ni-Zr (*Kobayashi et al., 1994*). Cependant, dans certains cas, la température atteinte pourrait être supérieure à 1000°C, comme cela a été estimé dans le cas du broyage de l'hydroxyde d'aluminium (*Tonejc et al., 1994*).

❖ *Atmosphère de broyage*

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

II.2. ELABORATION DES POUDRES DE LA ZIRCONE

II.2.1. Condition d'élaboration

Les échantillons de poudres de ZrO_2 (% masse) étudiés dans ce travail ont été élaborés à partir de poudre de la zircone ZrO_2 (*particule size* < 100 nm) par broyage mécanique haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type Retsch PM400 (Figure. II.3) au laboratoire de physico-chimie des matériaux (LPCM). Le choix de cet équipement est caractérisé par sa capacité à effectuer un broyage très énergétique et rapide, atteignant jusqu'à 26,8 fois l'accélération de la pesanteur, ce qui permet de réduire les poudres à une taille nanométrique par impact et friction. La reproductibilité des résultats est assurée par le contrôle précis de l'énergie et de la vitesse de broyage. De plus, cet équipement est particulièrement adapté pour des essais de longue durée.

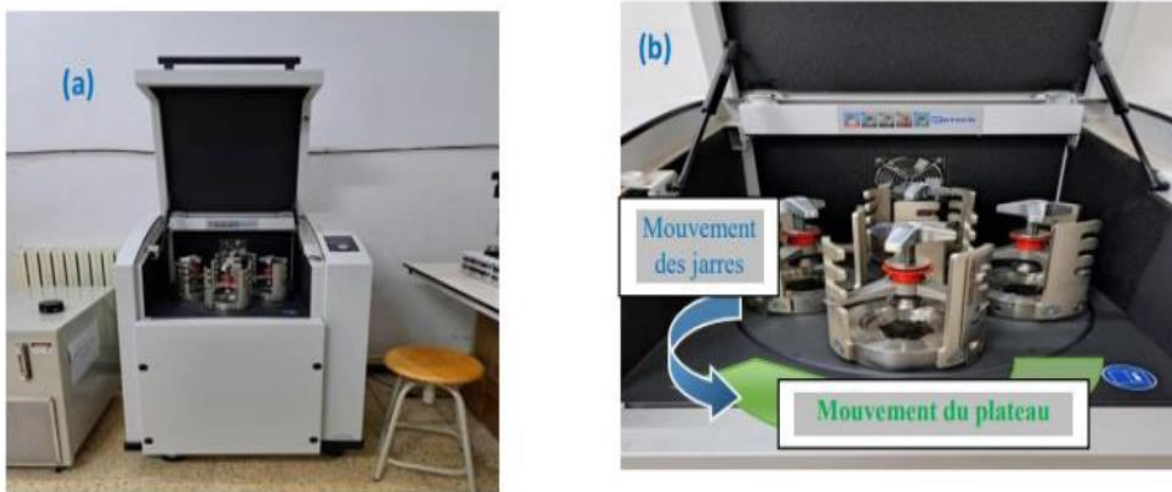


Figure II.3: (a) Broyeur type Retsch PM 400. (b) Schéma de principe de fonctionnement.

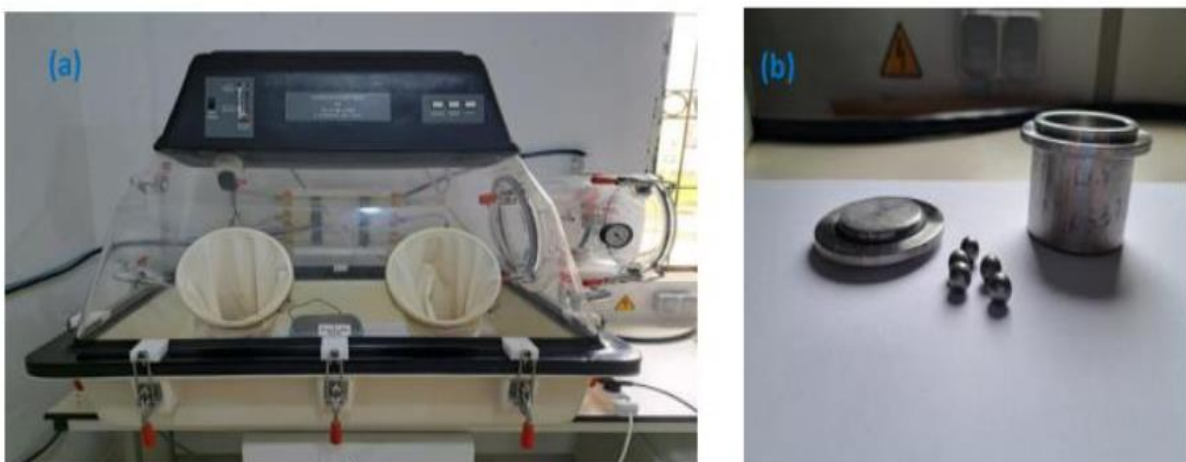


Figure II.4: (a) Boîte à gant type Plas-LabsInc, sous atmosphère d'argon et (b) des outils de broyage.

Pour éviter l'oxydation et la contamination des poudres, elles sont placées dans une jarre en acier hermétiquement fermée à l'intérieur d'une boîte à gants (Figure. II.4). Cette jarre est ensuite solidement fixée sur le plateau du broyeur. Les opérations de broyage ont été réalisées pendant des durées variables, avec des arrêts de 15 minutes par heure de broyage pour éviter une élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres, ce qui pourrait altérer les propriétés des matériaux.

Le broyeur dispose d'une interface permettant la programmation des paramètres de broyage sélectionnés. Les réglages sont aisément effectués via un écran à commande ergonomique à bouton unique, avec la possibilité de mémoriser jusqu'à 10 programmes de broyage. La ventilation de la chambre de broyage et le démarrage se font automatiquement selon les paramètres programmés. En cas de panne de courant, une sécurité est prévue pour mémoriser le temps de fonctionnement restant. Le programme de broyage utilisé pour nos poudres est le suivant:

- ✓ Nombre de jarre utilisée: 1 de 25 ml.
- ✓ Nombre de billes dans chaque jarre: 5 de 10 de diamètre.
- ✓ Poids initiale de la poudre: 6 g.
- ✓ Rapport massique bille/poudre: 34/ 6.
- ✓ Vitesse de rotation: 350 trs/min.
- ✓ Temps d'arrêt: 30 mn/h.

II.3. CARCTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES

Afin d'explorer les propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées ZrO_2 , nous avons opté pour la diffraction des rayons X (DRX) comme technique de caractérisation.

II.3.1. Conditions de mesure

Les mesures de DRX ont été réalisées au laboratoire de physicochimie des matériaux à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker-D8-Advance, figure.II.5, dans la géométrie Bragg Brentano (θ - θ) avec un pas angulaire de $2\theta = 0.02^\circ$ en utilisant le rayonnement $Cu-K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm.

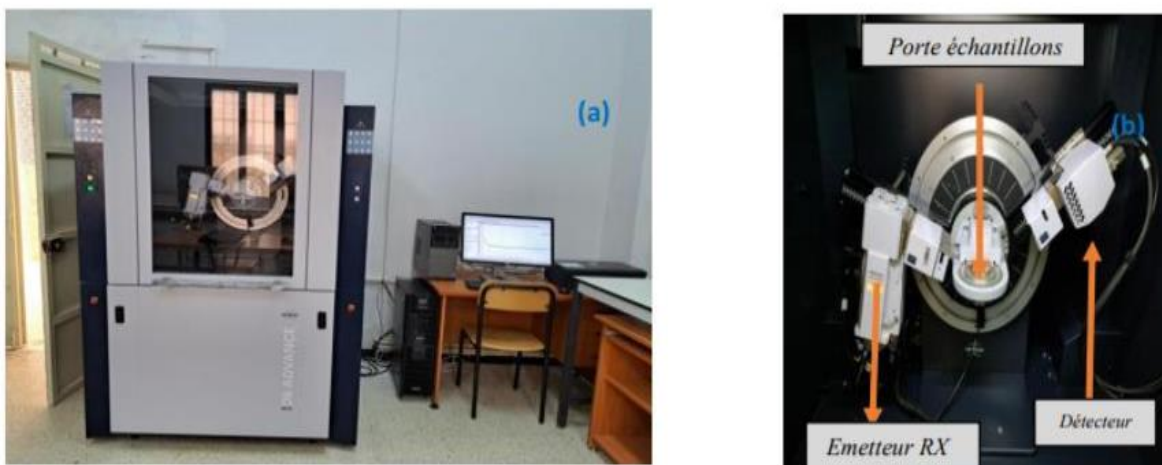


Figure II.5: (a) diffractomètre Bruker-D8-Advance et (b) l'agrandissement de son goniomètre.

II.3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Elle est particulièrement adaptée aux matériaux présentant un arrangement atomique ordonné et périodique, appelé état cristallin. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires désignés par des indices de Miller (h, k, l) (Lardé, 2004). Les rayons X, étant des ondes électromagnétiques, sont émis en direction de l'échantillon et interagissent avec le nuage d'électrons des atomes, provoquant leur oscillation. Cette interaction entraîne l'émission d'un nouveau rayonnement de même longueur d'onde et de même phase que le rayonnement incident, et ce dans toutes les directions de l'espace. Ce processus est appelé diffusion de type élastique, connue sous le nom de diffusion Rayleigh.

La position de chaque pic dans la figure de diffraction, c'est-à-dire l'angle de diffraction, dépend de l'orientation et de la distance entre les plans réticulaires de la famille des plans diffractant. Cette relation entre l'angle de diffraction, la longueur d'onde et la distance interplanaire est décrite par la loi de Bragg (Lardé, 2004). Les rayonnements réémis par les différents atomes peuvent interférer de manière constructive (les ondes s'additionnent) ou destructive (annulation d'ondes), phénomène connu sous le nom de diffraction. Cette diffraction est plus facilement observable lorsque les longueurs d'onde des rayonnements utilisés sont du même ordre de grandeur que la distance séparant les entités observées. Dans le cas de la diffraction des rayons X, les distances inter-réticulaires (la distance entre deux plans atomiques

dans un cristal), comme illustré à la Figure (II.6), sont de l'ordre de l'Angström, ce qui est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X. (Benoît, 2016).

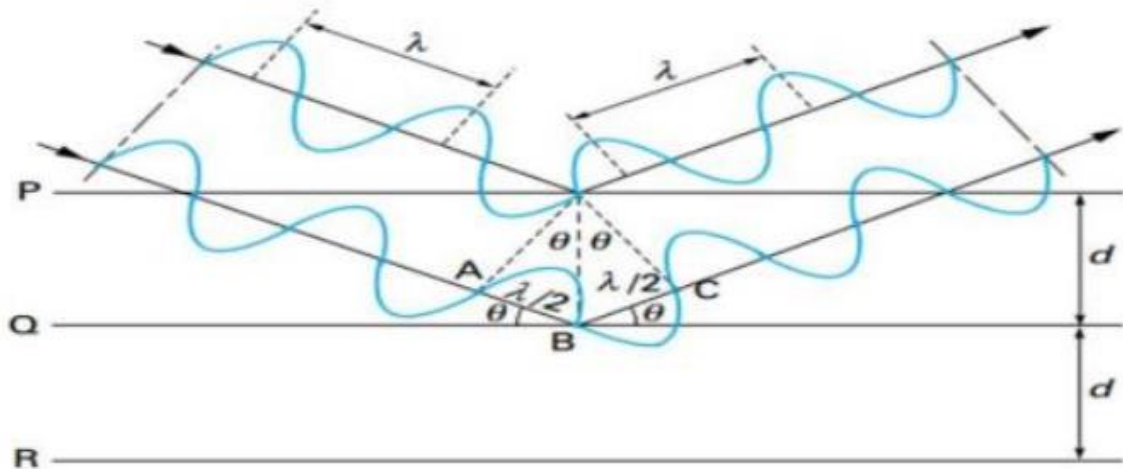


Figure II.6: Principe de la diffraction de rayons X (Benoît, 2016).

Pour produire une interférence constructive, la différence de chemin parcouru par les rayons diffusés par différents plans atomiques doit être égale à un multiple de la longueur d'onde λ du rayonnement. Pour que la diffraction se produise, deux conditions doivent être satisfaites:

- ✓ Être dans les conditions de réflexion.
- ✓ L'angle d'incidence θ des rayons X sur l'échantillon doit satisfaire la relation de Bragg. (Benoît, 2016).

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec:

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

h, k et l : indices entiers des plans du réseau cristallin.

d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices h, k et l .

θ : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans $(h k l)$.

n : L'ordre de diffraction.

En variant l'angle d'incidence θ et l'angle d'émergence θ' de la même quantité, on obtient un diffractogramme caractéristique de l'échantillon en mode Bragg-Brentano. Le diagramme de diffraction des rayons X est alors obtenu à partir des données collectées par un détecteur, comme illustré à la Figure II.7.

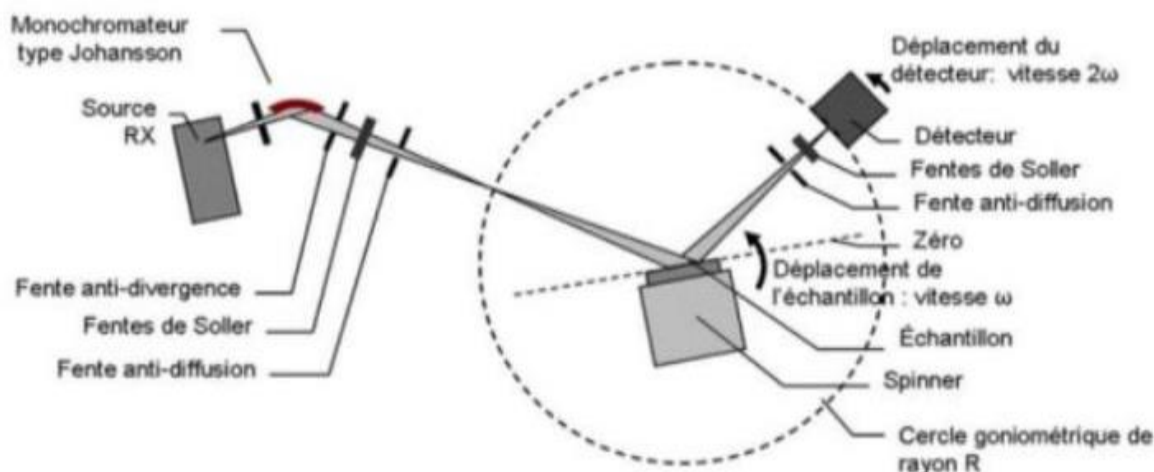


Figure II.7 : Schéma de principe d'un goniomètre de DRX (Benoît, 2016).

Pour chaque échantillon cristallin, des interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Chaque phase cristalline génère des pics de diffraction dans des directions spécifiques, formant ainsi une signature distinctive qui permet son identification.

Les pics de diffraction peuvent être identifiés en les comparant avec les fiches des composés référencés dans une base de données, ou en utilisant des logiciels de calcul adaptés tels que le logiciel MAUD (Matériel Analysis Using Diffraction) utilisé dans la présente étude. Ces logiciels se basent sur des modèles d'affinement choisis par le chercheur en fonction du système étudié.

II.4. SIMULATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

II.4.1. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes

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

La méthode de Rietveld est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. On commence donc par la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace puis du modèle structural (*Sriti et al., 2002*).

La procédure d'affinement qui minimise la fonction est décrite dans l'équation suivante:

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

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

$$W_i = 1 / Y_i \quad (2.3)$$

est le poids associé à l'intensité y_i mesurée au i ème pas du diagramme L'intensité calculée est obtenue par la sommation des différentes contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_{k=1}^K j_{\phi k} \cdot L_{p\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M |F_{\phi k}| \Omega_{\phi k} \quad (2.4)$$

- ✓ K: Indice de Miller pour une réflexion h, k, l.
- ✓ y_{bi} : Intensité du fond continu.
- ✓ S_{ϕ} : Facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée.
- ✓ $J_{\phi k}$: Facteur de multiplicité de la k ème réflexion (pic).
- ✓ $L_{p\phi k}$: Facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X.
- ✓ $O_{\phi k}$: Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- ✓ A: Facteur d'absorption.
- ✓ $|F_{\phi k}|$: Facteur de structure.
- ✓ $\Omega_{\phi k}$: Fonction de profil des pics.

II.4.2. Modèle d'affinement utilisé

En fonction des propriétés spécifiques à étudier et du nombre de paramètres à ajuster, la complexité des calculs peut varier. Pour cela nous avons utilisé le logiciel de simulation M.A.U.D « Material Analysis Using Diffraction ». MAUD représente l'analyse matérielle en utilisant la diffraction. C'est un programme sous Windows principalement basé sur la méthode de Rietveld.

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

✧ Les facteurs de profil

Ce sont deux facteurs importants qui dépendent des intensités calculée et mesurée à savoir le facteur de profil et de profil pondéré:

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

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

Le facteur G_{OF} (Goodness of Fit) est considéré comme le meilleur indicateur de l'avancement et de la qualité de l'affinement, car son numérateur contient le résidu qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématiques, selon la relation suivante:

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

II.4.4. Paramètres affinés

II.4.4.1 Paramètre de maille

Dans les diffractogrammes de rayons X, chaque pic est associé à un angle de diffraction spécifique, ce qui correspond à une distance inter-planaire d dans l'espace réciproque. Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique, la distance interreticulaire correspondant au pic de diffraction (hkl) s'obtient à partir de la position angulaire θ de cette raie en appliquant la loi diffraction de Bragg.

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

Avec « a » et « d »: distance inter-plane dans l'espace réciproque;

h, k et l : Indices de Miller.

II.4.4.2 Taille des grains et du taux de microdéformations

L'élargissement des pics de diffraction peut avoir plusieurs causes. L'une des principales est attribuée au petit diamètre des cristallites. Par cristallite, nous entendons un bloc cristallin qui induit un phénomène de diffraction cohérente, signifiant que la périodicité tridimensionnelle de l'agencement atomique est parfaitement définie. Scherrer a établi une relation entre la taille des cristallites L et la largeur δ d'un pic de diffraction, comme suit.

$$\langle L \rangle = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.9)$$

Où :

- ✓ $\langle L \rangle$ Taille moyenne des cristallites ;
- ✓ λ : Longueur d'onde des rayons X ;
- ✓ θ : Angle de diffraction ;
- ✓ K : Constant ($K = 0.9$)
- ✓ β : Largeur à mi-hauteur de pic de diffraction.

Bien que cette formule soit simple à appliquer, elle ne prend pas en compte les contraintes internes des matériaux et donc l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Ainsi, cette formule est adéquate pour des matériaux complètement relaxés (*Rietveld, 1969*).

L'élargissement, « β », qui est du à la présence de micro-contraintes peut être défini dans l'espace réel par cette équation:

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

Avec :

- ✓ σ : la déformation relative ($\delta d/d$) de la maille cristalline ou d est la distance interréticulaire
- ✓ β_f : la contribution de la déformation considéré est définie par une déformation moyenne

II.4.4.3 Coefficient de Poisson et module de Young :

Le coefficient de Poisson, désigné par la lettre grecque ν , caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il fait partie des constantes élastiques d'un matériau. Théoriquement, pour un matériau parfaitement isotrope, il est égal à 0,25 et en pratique, il est généralement très proche de cette valeur. Ce coefficient est toujours inférieur ou égal à 0,5. S'il est égal à 0,5, cela signifie que le matériau est parfaitement incompressible. Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E , selon la relation suivante:

$$E = \frac{\nu}{L - L_0} \quad (2.11)$$

Avec :

Les longueurs: L_0 initiale et L après allongement.

E : module de Young

ν : coefficient de Poisson

II.4.5. Paramètres calculés

II.4.5.1 Densité de dislocations:

Dans les alliages déformés, les dislocations fournissent principalement l'énergie stockée, ce qui est essentiel pour les processus de récupération et de recristallisation à l'état solide. L'évaluation de la densité de dislocation dans les métaux et les alliages est cruciale pour le développement des théories de la déformation plastique. La densité de dislocation peut être déterminée à l'aide de méthodes directes telles que la microscopie électronique à transmission (MET) ou des méthodes indirectes comme la diffraction des rayons X (DRX).

La méthode directe fournit des informations microstructurales dans une petite zone de l'échantillon, tandis que les méthodes indirectes peuvent donner des valeurs moyennes sur une zone relativement grande exposée à l'irradiation. La méthode d'évaluation de la densité de dislocation à l'aide de la diffraction des rayons X repose sur une analyse de l'élargissement des pics. La densité de dislocation, « ρ », peut être estimée à l'aide de l'équation suivante (*Assouli, 2000*):

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

Avec « b » est le vecteur de burger égal à :

$$\frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

II.4.5.2 Probabilité de présence de défauts d'empilement :

Pendant le processus de broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes mécaniques, ce qui crée un désordre dans les séquences d'empilement des plans cristallins, entraînant différents types de défauts d'empilement. Ces défauts incluent α' , les défauts d'empilement intrinsèques, α'' , les défauts d'empilement extrinsèques, et ϵ , les défauts de macles. La probabilité de présence de ces types de défauts, notée "SFP: Stacking Fault Probability", peut être calculée selon la relation suivante (*Brinis, 2019*)

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

II.4.5.3 Énergie stockée :

L'énergie stockée dans un matériau est l'énergie conservée après une déformation plastique. Sa connaissance est cruciale pour comprendre le processus d'érouissage car elle caractérise l'irréversibilité de ce dernier. De plus, elle joue un rôle dans de nombreux phénomènes spontanés qui accompagnent l'évolution à haute température des matériaux déformés à froid, tels que la restauration et le vieillissement.

L'énergie stockée, notée « E_s », est déterminée à partir des méthodes d'estimation basées sur la théorie de Rietveld. Ces méthodes permettent d'estimer les différentes contributions qui entraînent l'élargissement des pics de diffraction pour l'ajustement des pics, selon la relation suivante (*Stibitz, 1937*):

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

Où :

- ✓ E module de Young ;
- ✓ ν : coefficient de Poisson ;
- ✓ σ : taux de microcontraintes.

II.4.6 Stratégie d'affinement des diffractogrammes de R.X.

La méthode de Rietveld est un processus d'affinement structural qui intervient généralement vers la fin d'une étude structurale. Elle n'est pas utilisée pour déterminer la structure elle-même, mais plutôt pour affiner les paramètres structuraux à partir de données expérimentales telles que les diagrammes de diffraction de poudre. Pour cette raison, une stratégie d'affinement typique consiste à commencer par déterminer le réseau réciproque à partir des positions des pics de diffraction. Ensuite, après avoir enregistré les données expérimentales, on consulte la base de données de structures cristallines inorganiques (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database) pour rechercher un matériau présentant un diagramme de poudre similaire. Ce matériau peut ensuite être suggéré comme modèle structural initial. Enfin, lors de l'indexation, les meilleures solutions parmi les propositions sont choisies pour démarrer l'affinement.

Cette approche permet de proposer un modèle initial qui servira de point de départ pour affiner les paramètres structuraux en utilisant la méthode de Rietveld.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit quelques concepts liés au broyage mécanique haut énergie, sa modélisation, son principe et ses paramètres. Nous avons également présenté les aspects physiques et méthodologiques de cette technique de broyage. À la fin du chapitre, nous avons réalisé une étude approfondie sur la diffraction des rayons X, utilisée comme principale technique de caractérisation structurale, associée à la théorie de Rietveld. Cette approche nous permettra d'affiner les diffractogrammes de rayons X afin de mieux comprendre l'évolution de la structure, de la microstructure, ainsi que le mécanisme de formation de nos échantillons. De plus, nous avons envisagé le calcul de plusieurs propriétés physiques, que nous discuterons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées la méthode d'élaboration des poudres ZrO_2 nanostructurées qui est le broyage mécanique haute énergie, ainsi que la technique de caractérisation structurale, microstructurale à savoir la diffraction des rayons X.

III. Analyse des diffractogrammes de rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. La caractérisation structurale et microstructurale des alliages porte sur : les paramètres cristalline, la taille $\langle L \rangle$, La microdéformation, la dislocation de phase et leurs proportion (%), la probabilité d'antiphase et la composition chimique. La superposition des spectres de diffraction de poudres broyées pendant 0, 5 et 10 heures est illustrée dans la figure III.1.

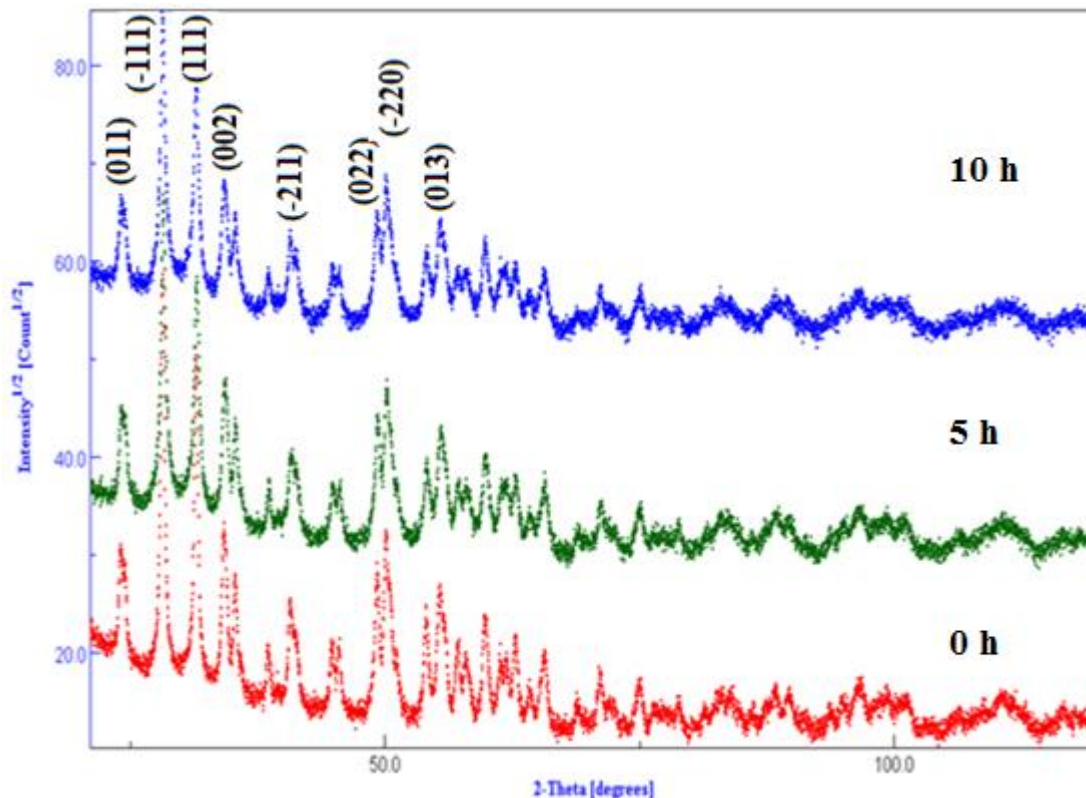


Figure III.1: Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange ZrO_2 en fonction du temps de broyage.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales induites par le processus de broyage. Effectivement, il y a deux types d'imperfections ou effets qui peuvent altérer de manière significative le contour du pic de diffraction : (1) l'effet de distorsion et (2) l'effet de taille. Cette dernière est responsable à l'élargissement des raies. Plusieurs facteurs contribuent à l'effet de distorsion comme l'existence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, défauts d'empilement, etc.).

La figure III.1 présente les diffractogrammes X des poudres avant et après broyage qui sont, à première vue, semblent similaires où ils montrent un chevauchement d'un nombre significatif de pics de diffraction avec des formes lorentziens. Pendant 5 h et 10 h de broyage,

l'effet de la déformation plastique sévère est mis en évidence clairement par la diminution de l'intensité des pics de diffraction et leurs faibles élargissements. Ceci est dû à la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et l'augmentation du taux de microdéformations.

Cependant, il est important de noter que la surface sous les pics représentant chaque phase correspond au pourcentage de cette phase selon la théorie de Rietveld (Rietveld, 1967). Ainsi, la variation de l'intensité des pics peut également être due à la variation des pourcentages des phases présentes lors du broyage mécanique. Un affinement de ces spectres DRX à l'aide du logiciel Maud permettra une analyse plus détaillée.

III.1 Analyse structurale

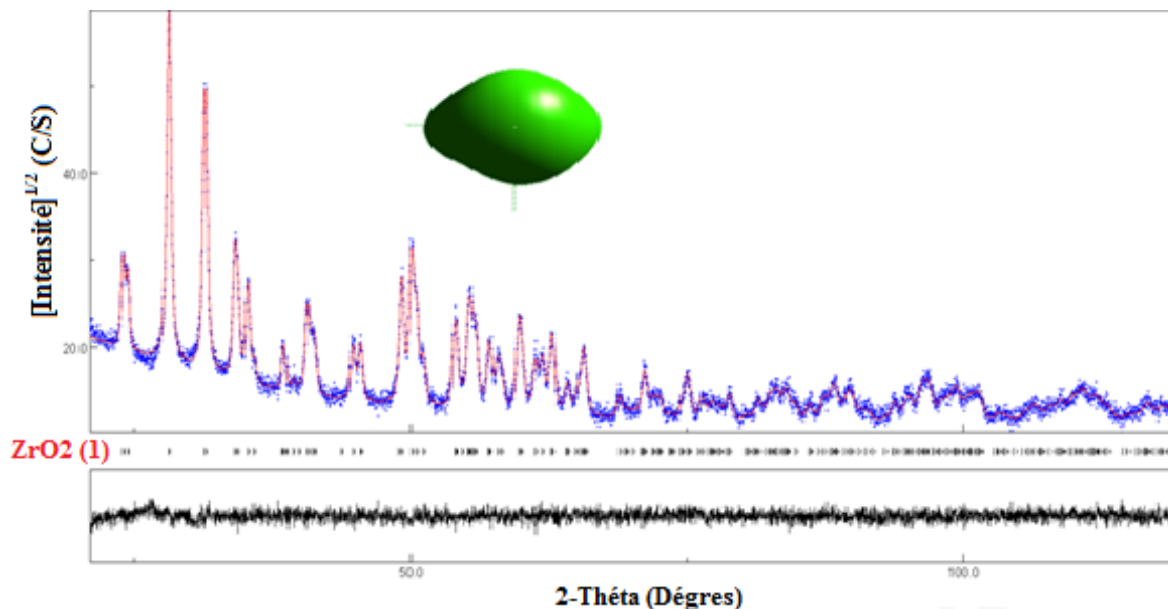


Figure III.2: Affinement Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre avant broyage (sig=1.094)

Avant broyage, le meilleur ajustement du diffractogramme X (figure III.2) est obtenu avec une seule phase ZrO_2 monoclinique qui a une structure cristalline stable et ordonnée avec les paramètres cristallins $a=0.515315$ nm, $b=0.521443$ nm et $c=0.5322591$ nm et groupe d'espace $P21/c$. Les pics de diffraction de cette phase sont : (011), (-111), (111), (002), (-211), (022), (-220) et (013). Les pics de diffraction des rayons X apparaissent nets, étroits et intenses, ce qui indique un très faible niveau de défauts structuraux, tels que les dislocations ou les lacunes atomiques. Cela signifie que les atomes occupent leurs positions idéales dans le réseau, et que l'énergie interne du matériau est minimale. Ce type de configuration confère au matériau une faible énergie de surface, une réactivité chimique limitée, et une stabilité dimensionnelle élevée.

Sans aucune sollicitation mécanique, le matériau ne stocke pas d'énergie de déformation et aucun phénomène de rupture ou distorsion du réseau n'est constaté. Ainsi, le ZrO_2 dans cet état sert de référence cristallographique stable, cruciale pour examiner les changements provoqués ultérieurement par la technique de broyage. Pour faire simple, le ZrO_2 non broyé est un matériau cristallin pur et bien structuré, dont les caractéristiques macroscopiques sont déterminées par une microstructure totalement cohérente, mais qui présente peu d'activité en termes d'applications nanotechnologiques ou catalytiques.

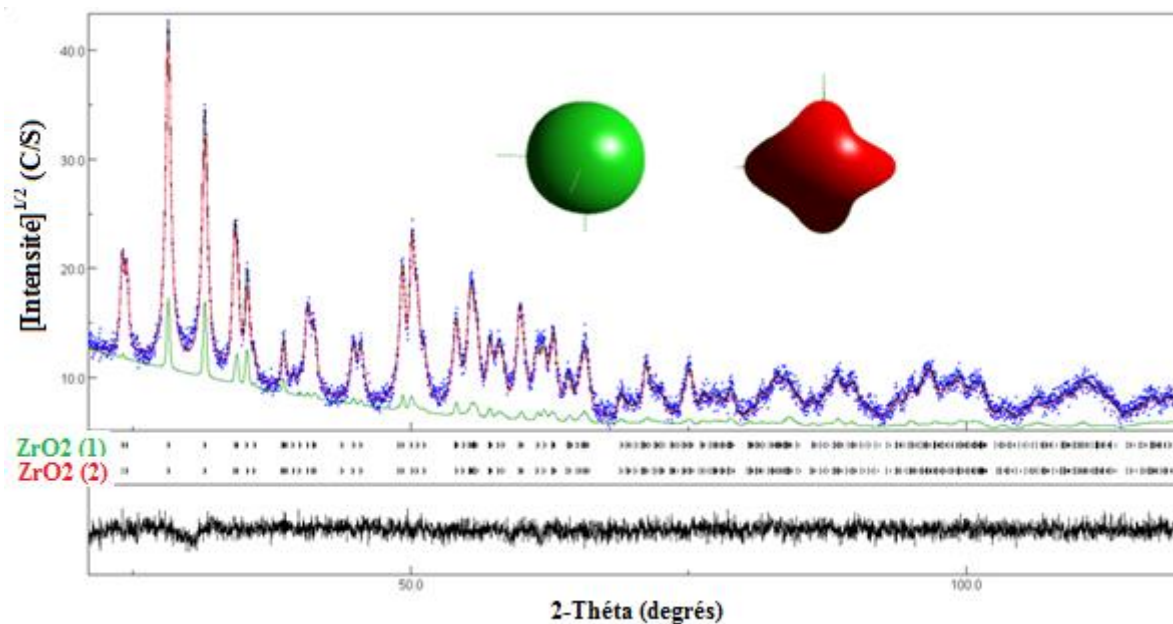


Figure III.3: Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres ZrO_2 broyé pendant 5 h. (Sig = 1.091)

La figure III.3 montre le diffractogramme de rayons X d'alliage ZrO_2 obtenu après 5 h. L'ajustement de ce diffractogramme par programme Maud révèle la formation de deux phases ZrO_2 (1) et ZrO_2 (2) de même structure (monoclique) mais avec des paramètres microstructuraux différents. La structure interne de ces phases subit des changements importants, dus à l'introduction continue d'énergie stockée dans les joints de grains du système suite aux phénomènes répétés de fracture soudage et resoudage des particules. Cela entraîne à l'accumulation de contraintes et de déformations, ce qui résulte en la fragmentation des cristaux en domaines nanométriques. En plus, le pic le plus intense montre un décalage vers les petits angles. Ce décalage peut être corrélé à l'augmentation du taux de microcontraintes.

En fait, à chaque impact entre les particules et le milieu de broyage (billes, jarre), des glissements atomiques se produisent, générant des défauts cristallins tels que des dislocations

et des lacunes atomiques, qui s'accumulent en masse, augmentant considérablement la densité des défauts dans le matériau. Ce processus engendre des contraintes internes non uniformes à l'échelle des cristallites .

Le meilleur affinement Rietveld du spectre obtenu après 10h montre les mêmes phases formées en 5 heures. L'intensité du pic principal a légèrement augmenté suite de l'augmentation du pourcentage de phase formée ZrO₂ (2).

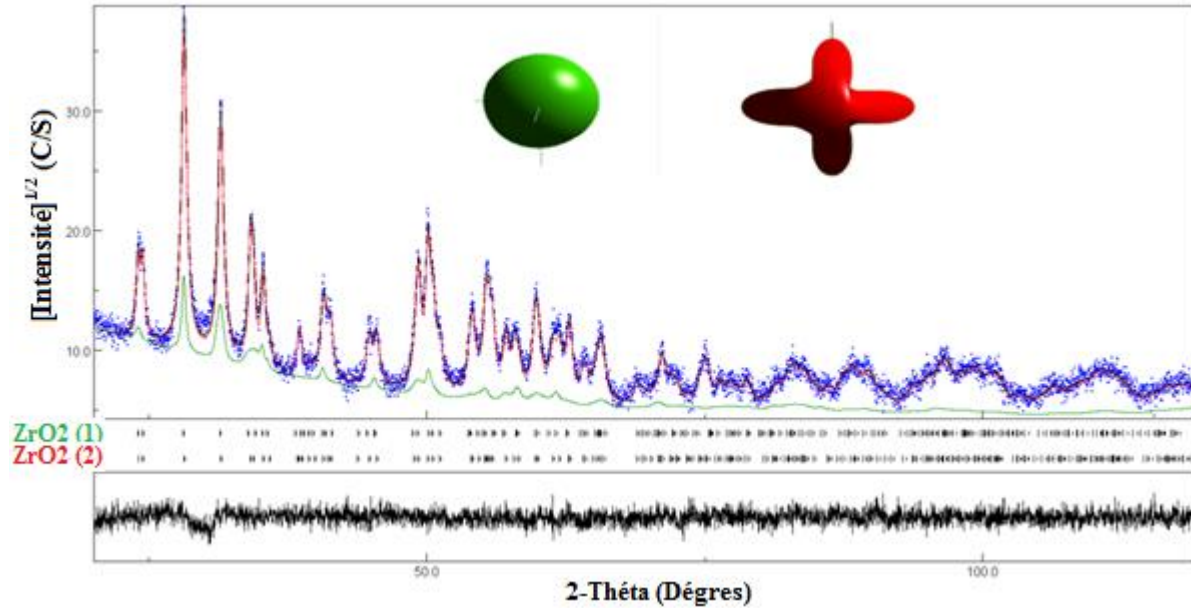


Figure (III.4): Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudres ZrO₂ broyé pendant 10 h. (Sig = 1.113).

III.1.1. Paramètres cristallins

La déformation d'un réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille cristalline peut être liée à la substitution ou l'insertion des atomes étrangers. Ceci conduit à la variation dans les distances interatomiques. Le processus de broyage peut générer plusieurs défauts comme les dislocations et les lacunes qui influencent les paramètres cristallins. Le tableau III.1 présente les paramètres cristallins (a, b et c) des phases, ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2), et leurs déviations relatives par rapport à celles de la littérature. Les déviations relatives des paramètres cristallins sont données par :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad \Delta b = \frac{b - b_0}{b_0}, \quad \Delta c = \frac{c - c_0}{c_0}$$

Tableaux III.1 : Paramètres cristallins (a, b et c) des différentes phases et déviations relatives (Δa , Δb et Δc).

Temps de broyage	Phase	a (nm)	Δa (%)	b (nm)	Δb (%)	c (nm)	Δc (%)
0 h	ZrO ₂ (1)	0,51531	0,12	0,52144	0,13	0,53225	0,22
5 h	ZrO ₂ (1)	0,51435	-0,03	0,52038	-0,06	0,53121	-0,02
	ZrO ₂ (2)	0,514865	-0,06	0,52058	-0,03	0,53015	-0,17
10 h	ZrO ₂ (1)	0,51450	0,006	0,52042	-0,06	0,53118	-0,02
	ZrO ₂ (2)	0,51635	0,35	0,51749	-0,62	0,53657	1,03

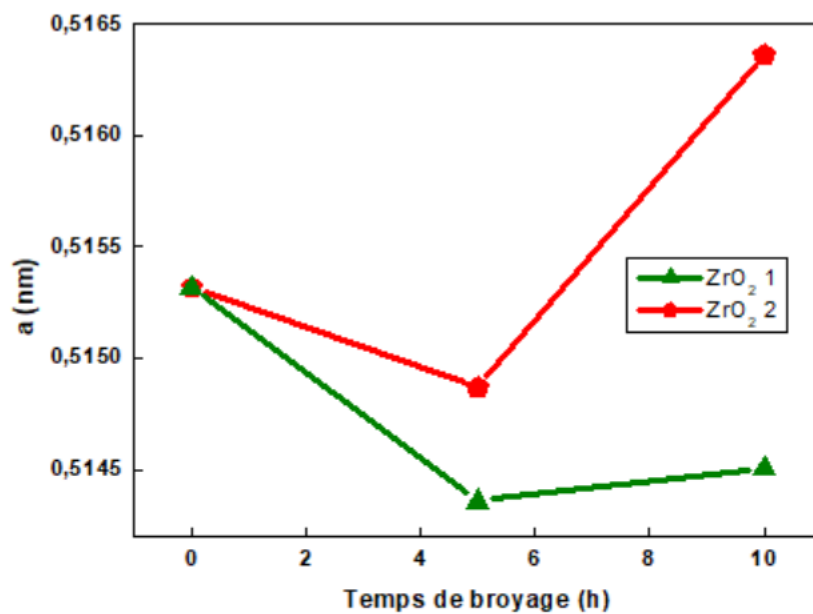


Figure III.5: L'évolution du paramètre de maille «a» des phases ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2) en fonction du temps de broyage.

L'évolution du paramètre de maille «a» des deux phases ZrO₂ 1 et ZrO₂ 2 en fonction du temps de broyage, illustrée dans la figure III.5. On observe une contraction du réseau cristallin de deux phases (ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2)) qui peut être liée à la déformation plastique sévère. L'expansion du paramètre cristallin du ZrO₂ (2) qui atteint une valeur de l'ordre de 0,35 % pour les échantillons de 10h est probablement liée au désordre atomique induit par le

processus de broyage qui pousse à l'expansion de la maille selon la direction X de l'espace considéré.

Le paramètre « **b** » montre une diminution progressive avec l'augmentation du temps de broyage pour les deux phases (figure III.6). Cette diminution peut être attribuée à l'effet du broyage mécanique intense, qui entraîne une réduction de la taille des grains et une augmentation des défauts cristallins, conduisant à une compression et une déformation de la structure cristalline du matériau. Selon Y, au-delà de 5 h vous avez une stabilité du paramètre **b** de la phase ZrO_2 (1).

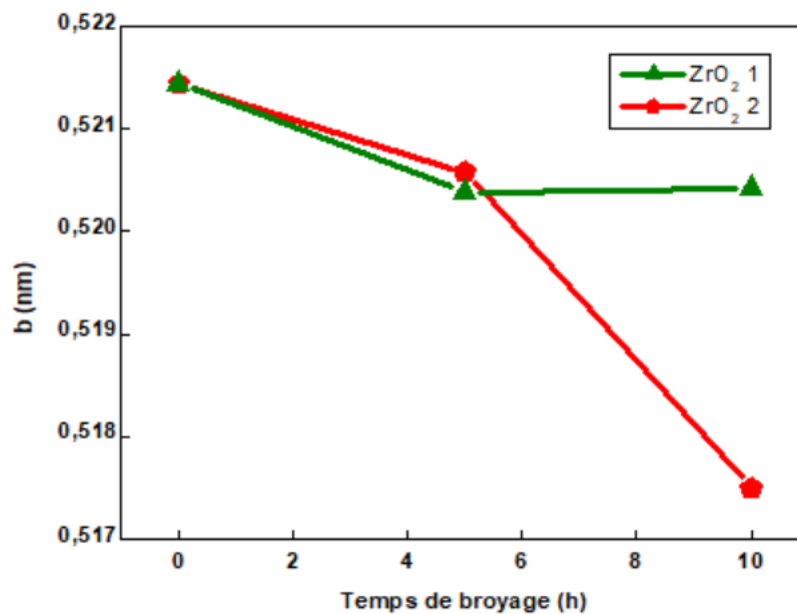


Figure III.6: L'évolution du paramètre de maille «**b**» des phases ZrO_2 (1) et ZrO_2 (2) en fonction du temps de broyage.

L'évolution du paramètre «**c**» de maille de la structure monoclinique en fonction du temps de broyage, représentée dans la figure (III.7). Il montre une variation non linéaire, où indiquant une contraction de la maille de la structure cristalline avant 5 h de broyage, probablement due à une augmentation des contraintes internes qui contractent le réseau cristallin au début du broyage pour les deux phases ZrO_2 (1) et ZrO_2 (2). Avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 10 heures le paramètre **c** de ZrO_2 (2) montre une dilatation importante de 1.03 % qui peut être attribuée à la densité élevée des défauts ponctuels à l'intérieur des grains. La présence de ces défauts peut perturber la structure cristalline au voisinage des lacunes, d'où sa distorsion. Au-delà de 5 h, on note une stabilité du paramètre « **c** » de ZrO_2 (1).

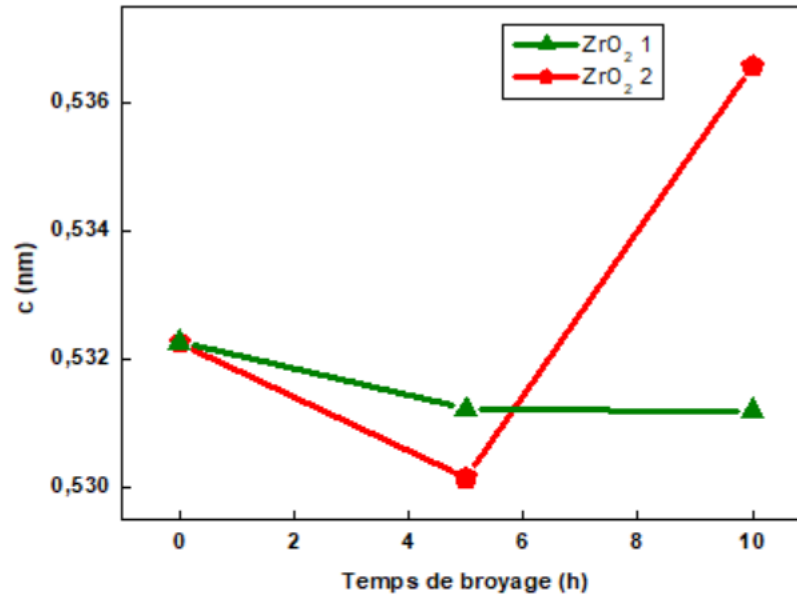


Figure III.7: L'évolution du paramètre de maille «c» des phases ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2) en fonction du temps de broyage.

D'après ces résultats le broyage déforma la maille de la phase ZrO₂ (2).

III.1.2 Paramètres microstructuraux

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X est réalisé avec le modèle anisotrope appelé « poparule », qui permet une caractérisation des paramètres microstructuraux c'est à dire il est utilisé pour les distributions des tailles de grains et micro-contraintes.

III.1.2.1 Taille des grains

La taille des grains $\langle L \rangle$ a été déterminée par l'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X.

La diminution de la taille des grains en fonction du temps durant le broyage mécanique peut être expliquée par la présence d'une forte densité de défaut à cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites considérablement comme illustré dans figure III.8. Cependant, la légère augmentation de la taille des cristallites pour la phase ZrO₂ (2) indique que les processus de soudage et de recristallisation prédominent. Dans ce cas l'énergie de surface est minimisée grâce à la formation de grains plus grands et mieux structurés, facilitée par les défauts résultant des collisions répétées, qui favorisent la réorganisation atomique.

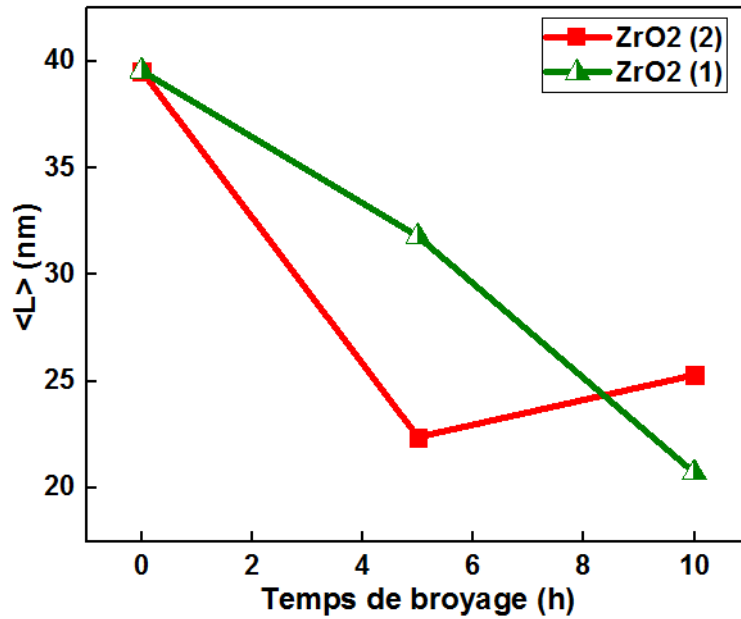


Figure III.8: L'évolution de la taille des grains $\langle L \rangle$ en fonction du temps de broyage.

III.1.2.2 La Microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$

L'évolution de la microdéformation dans les deux phases ZrO₂_1 et ZrO₂_2, révèle un comportement inverse à celui de la taille des grains sauf pour ZrO₂_2 où il augmente après 10 h de broyage (figure III.9). Cette augmentation peut être attribuée à la dominance du processus de soudage.

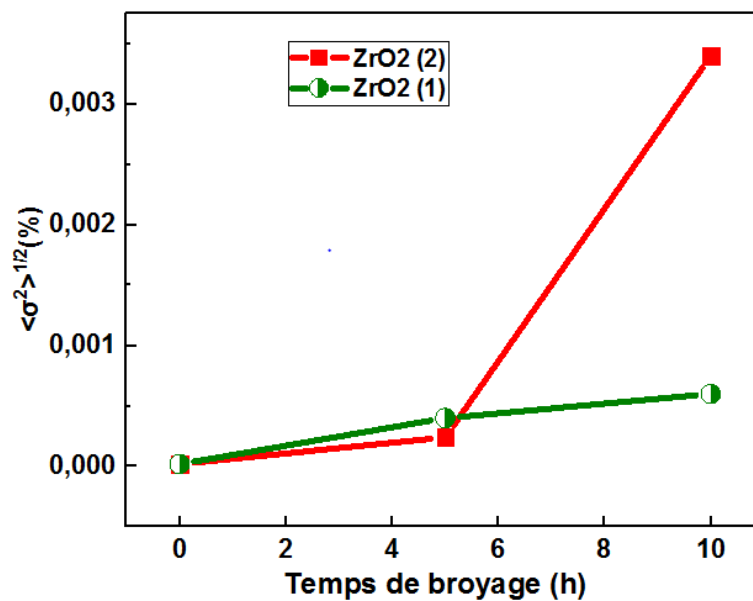


Figure III.9 : L'évolution du taux de microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des phases ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2) en fonction du temps de broyage

III.1.2.3 Proportions de phase

La figure III.10 présente l'évolution de la proportion des phases en fonction du temps de broyage.

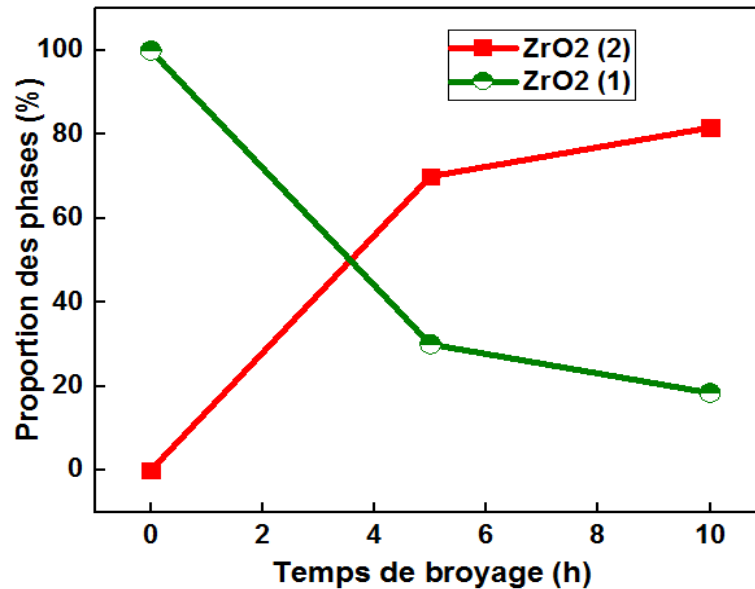


Figure III.10 : L'évolution de la proportion des phases en fonction du temps de broyage.

On constate que la fraction volumique de la phase ZrO₂ (1) décroît progressivement pour atteindre 18,4 %, pour 10 h de broyage. Simultanément, la proportion relative de zircone (2) augmente avec le temps de broyage jusqu'à 81,6%. Ces évolutions peuvent être corrélées au mouvement des atomes suite aux déformations plastiques sévères. De fait que, les différents types de défauts cristallins jouent le rôle de court-circuit, d'où la diffusion rapide des atomes. Toutefois, la compétition entre la fracture, le soudage et le phénomène de diffusion favorise le changement de propriétés de certaines phases comme ZrO₂ (1).

III.1.3 Probabilité de présence d'antiphases

Les données montrent une distinction notable dans le comportement microstructural des deux phases ZrO₂(1) et ZrO₂(2) sous l'effet du broyage mécanique haute énergie. La variation de la probabilité de présence d'antiphase en fonction du temps de broyage est illustrée à la figure III.11.

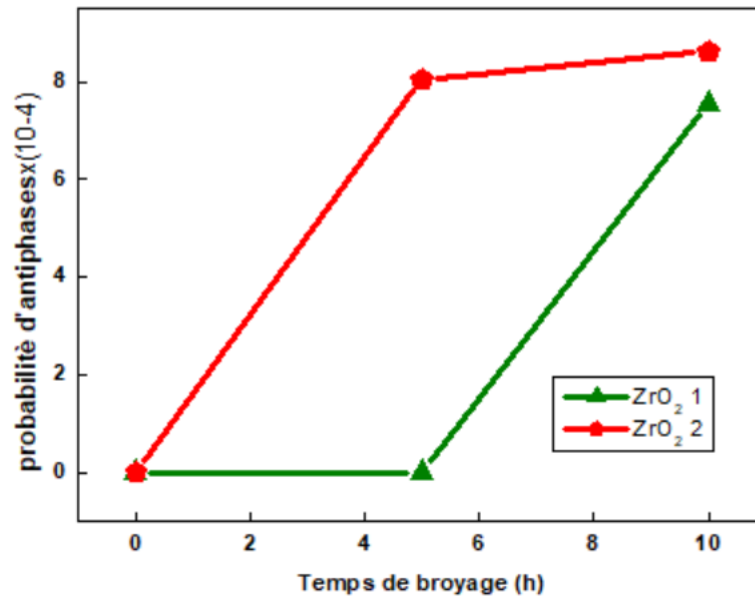


Figure III.11 L'évolution de la probabilité de présence d'antiphases en fonction du temps de broyage.

Avant broyage, la phase monoclinique ZrO₂ (1) indique une structure parfaitement organisée jusqu'à 5 heures de broyage (la probabilité est zéro). Ceci reflète une forte stabilité cristalline et une capacité à tolérer les défauts sans rupture de l'ordre atomique. Après 5 h de broyage, un seuil critique de déformation est atteint, entraînant la création de désordres structuraux sous forme de domaines antiphases. Ceci entraîne une augmentation significative de la probabilité qui s'élève à 7,56 % au bout de 10 heures. Cependant, la phase ZrO₂ (2) est plus sensible au broyage, avec une probabilité significative de 8,06 % après seulement 5 heures. Cela suggère une structure initialement moins stable ou qui requiert moins d'énergie pour créer des défauts. L'augmentation modeste jusqu'à 8,63 % à 10 heures indique un état presque saturé en défauts, où l'émergence de nouvelles anomalies est restreinte par une possible réorganisation locale ou un certain équilibre énergétique. Ces comportements distincts illustrent des divergences essentielles entre les deux phases en matière d'énergie stockée suite de l'accumulation de défaut, de stabilité cristalline et de procédés de réaction à la déformation.

III.1.4 La dislocation de phase

La figure III.12 montre l'évolution de la densité de dislocations (ρ) pour les deux phases ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2) en fonction du temps de broyage.

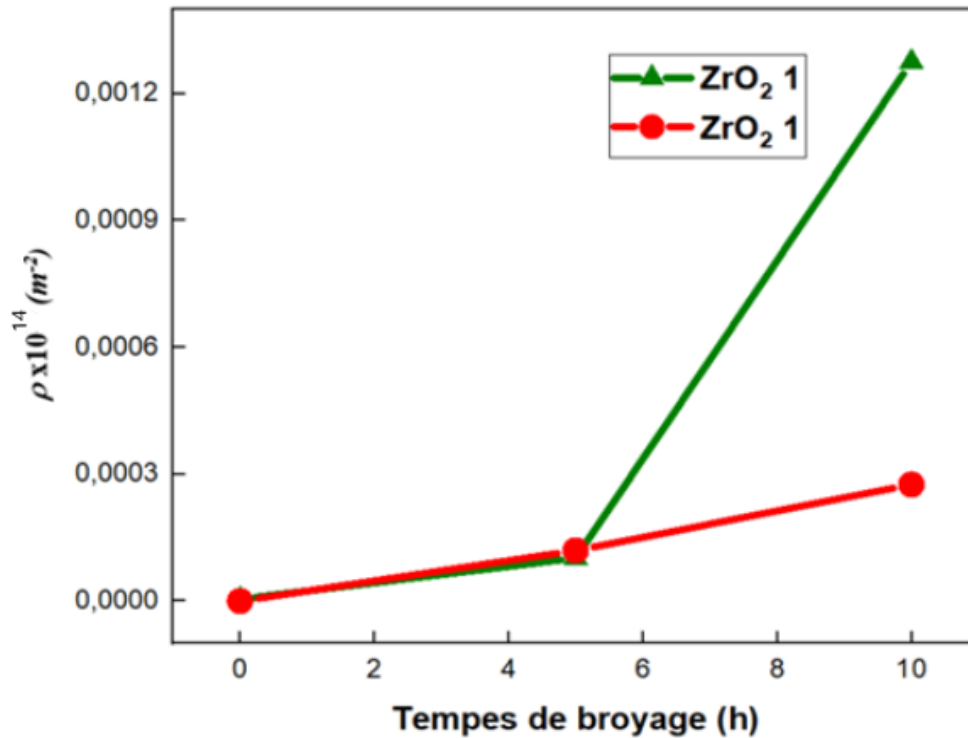


Figure III.12 : Evolution de la densité des dislocations (ρ) en fonction du temps de broyage.

La densité de dislocations est très faible au départ (0 heure), reflétant une structure cristalline cohérente avec peu de défauts. Après 5 heures de broyage, la densité de dislocations augmente nettement dans les phases, en raison de la génération de nouveaux défauts cristallins causés par les contraintes mécaniques du broyage qui déforment le réseau cristallin. À 10 heures, une différence notable apparaît : dans la Phase ZrO₂ (1), la densité de dislocations augmente fortement, indiquant une accumulation importante de défauts et une déformation plastique intense, traduisant une structure plus fragile. En revanche, dans la Phase ZrO₂ (2), l'augmentation est plus progressive et régulière, suggérant une structure plus stable et une meilleure résistance à l'accumulation des défauts. L'absence de la diminution de la densité de dislocations pendant le broyage confirme une accumulation continue des défauts sans relaxation ni réarrangement. Ce comportement illustre l'influence de la structure cristalline et de la phase sur la réponse mécanique du matériau, où la Phase ZrO₂ (1) est plus fragile et accumule rapidement les défauts, tandis que le ZrO₂ 2 est plus stable.

L'étude de l'évolution de la densité de dislocations avec le temps fournit un indicateur clé de l'état de déformation interne du matériau et de l'impact du broyage sur ses propriétés structurales et mécaniques.

III.1.5 Etude des Propriétés mécaniques

À l'aide du logiciel Maud, nous avons pu simuler les coefficients de Poisson et de Young à partir des mesures DRX obtenues.

- **Coefficient de Poisson et module de Young**

La figure III.13 révèle que le coefficient de Poisson reste quasiment constant (0,23) jusqu'à 5 h de broyage pour ZrO_2 (1), ce qui indique que la microstructure de cette phase demeure relativement stable, avec des grains cristallins cohérents et une faible déformabilité élastique. Après 10 heures, l'augmentation légère du coefficient de Poisson ($\nu=0,29$) suggère que le volume de phase change, très peu contracté, suite aux phénomènes répétés de broyage mécanique

Pour la phase ZrO_2 (2) le module de Poisson montre une diminution ($\nu =0.14$) puis une augmentation jusqu'à 0,72 après 10 h de broyage. La réduction du coefficient peut être attribuée au fait que cette phase en début sous une forme désorganisée (désordonnée), avec une faible cohésion structurale. Cependant, la forte augmentation du coefficient peut être liée aux contraintes internes causées par l'augmentation des défauts dans le réseau cristallin comme le réarrangement des grains ou la formation de nouvelles frontières de grains et l'accumulation de dislocations où il atteint un maximum à 10 h (figure III.12). Ceci conduit à une réduction des vides intergranulaires et de la formation d'une microstructure plus dense et plus homogène, résultant une augmentation de la dureté du matériau.

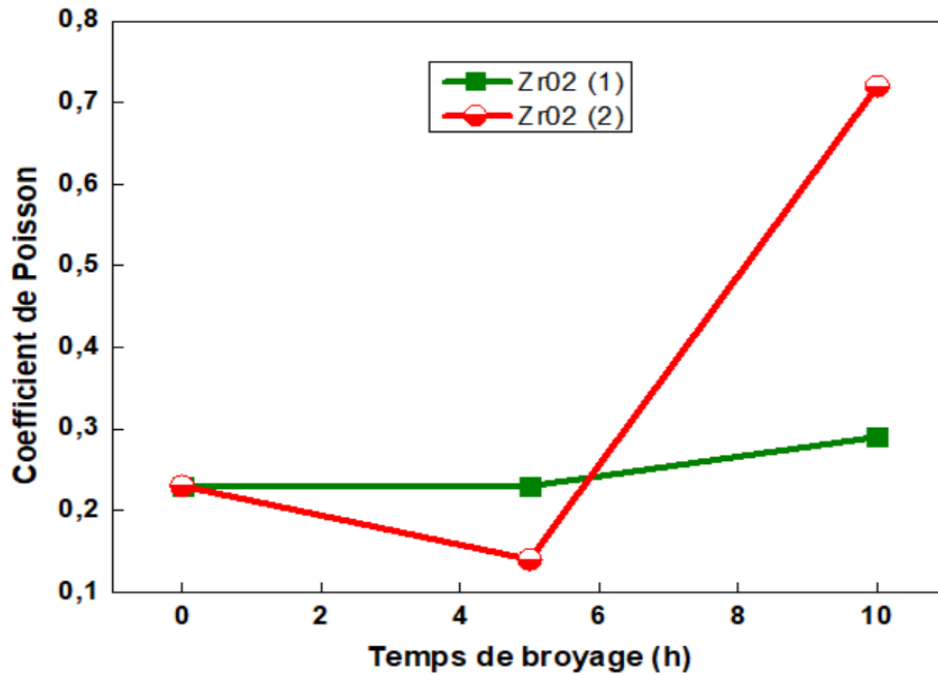


Figure III.13: L'évolution du coefficient de Poisson des phases ZrO₂ (1) et ZrO₂ (2) en fonction du temps de broyage.

D'autre part, les calculs effectués à l'aide du logiciel Maud basés sur les données expérimentales des diffractogrammes de rayons X de la zircone révèlent que les valeurs moyennes du module d'élasticité de Young sont environ de 200 GPa, ce qui reflète la stabilité de sa microstructure et sa résistance à la déformation. Les résultats montrent que cet alliage présente une dureté similaire à celle de nombreux métaux couramment utilisés, dont le module d'élasticité de Young est proche de 200 GPa. Cette similitude suggère que le ZrO₂ peut être utilisé dans des applications industrielles nécessitant une résistance mécanique élevée.

Conclusion Générale

Ce présent travail a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedi d'Eltarf. Il est focalisé sur l'étude de la zircone (ZrO_2) obtenue par broyage mécanique haute énergie, en mettant en évidence l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales et mécaniques. Les caractérisations structurale et microstructurale des poudres broyées ont été faites par diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode Rietveld. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit:

- La formation de nouvelle phase monoclinique ZrO_2 (2) de la zircone après 5h de broyage.
- La taille des cristallites est comprise entre (20,72 nm et 39,56 nm).
- Le pourcentage de la phase majoritaire « ZrO_2 (2) » atteint 81.6% après 10 h de broyage
- La microdéformation varier inversement à la taille des grains sauf pour la phase ZrO_2 (2) où elle augmente à 10 h.
- La probabilité d'antiphase augmente avec le temps de broyage pour « ZrO_2 (2) », cependant les défauts de dislocation augmente avec le temps de broyage pour « ZrO_2 (1) ».

Ce travail met ainsi en lumière l'efficacité du broyage mécanique comme méthode de synthèse de matériaux nanostructurés, offrant un contrôle précis sur la structure cristalline en fonction des paramètres de broyage. Il ouvre également la voie à des perspectives intéressantes pour l'élaboration de matériaux fonctionnels à haute performance dans divers domaines tels que les céramiques avancées, les biomatériaux et même les catalyseurs. Pour cela, nous envisageons de compléter ce travail par une étude détaillée, au cours de laquelle des échantillons seront élaborés par le couplage broyage-frittage et analysés par DRX, microscopie électronique à balayage et VSM.....etc.

A

- Abraham, D.P., McDeavitt, S.M., & Park, J. (1996). Microstructure and Phase Identification in Type 304 Stainless Steel-Zirconium Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, 2151–2159.
- Afsset (2006). *Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, Juillet.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., & Braun, P.V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley.
- Angelo, G., Gonzalez, J., & Ochoa, J. (2007). *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435, 348.
- Ashby, M. F., Ferreira, P. J., & Schodek, D. L. (2009). Nanomaterials: Classes and Fundamentals. In *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design* (pp. 177–197).
- Audignon-Durand, S., et al. (2015). Proposition d'une méthode de repérage des postes de travail potentiellement exposant aux nano-objets. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 76(4), 329–336.
- Assouli, Thèse de Doctorat, INSA, Lyon, **2000**.

B

- Bernard, D. (2015). *Production et utilisation des nano-objets : évaluation et gestion des risques*.
- Bihouix, P., & De Guillebon, B. (2010). *Quel futur pour les métaux ?* Paris : EDP Sciences.
- Brodhag, C., Bach, J. P., Homerin, P., Thevenot, F., & Deletter, M. (1988). Étude quantitative des microstructures de l'alumine renforcée par la zircone ZTA. *VIIème colloque international*, novembre
- Benjamin J.S, *Metall. Trans.* 1 (1970), 2943 <https://doi.org/10.1007/BF03037835>
- Benoît. Jean, Denis. Thèse de Doctorat. Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016

- B. Raj, M.D. Mathew, *Zirconium alloys in nuclear applications*, Bulletin of Materials Science, Vol. 25, No. 7, 2002. Brinis, M (2019). Caractérisation des matériaux en poudre [mémoire de Master, Université El Tarf-Algérie]

C

- Canu, I. G., et al. (2015). Proposition d'une méthode de repérage des postes de travail potentiellement exposant aux nano-objets. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 76(4), 329–336.
- Chang, L.L., & Giessen, B.C. (Eds.). (1985). *Synthetic Modulated Structures*. Orlando, FL : Academic Press.

D

- Dejou, J. (2009–2010). Société Francophone de Biomateriaux Dentaires.
- Depuis, M. (2001). *Nanomateriaux*. Série Augo, Paris.

E

- Etchart-Salas, R., & Bergaya, B. (2008). L'enjeu des nanomatériaux. *La Lettre du pneumologue*, 11(5), 178–183

F

- Fischer, F. (2006). *Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques*.
- Fischer, P.A., & Fischer, J. (2011). Zircon : Le Ce-TZP-A comme matériau d'armature. *Quintessence Internationale*, 3, 182–189.
- Forgeron, T., et al. (2000). Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions. In G. Sabol & G. Moan (Eds.), *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th Int. Symp.*
- Fecht, H. J., Hellstern, E., Fu, Z., & Johnson, W. L. (1990). Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, 21, 2333-2337. <https://doi.org/10.1007/BF02646980>

- Fecht, H. J. (1992). Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*, 1(2), 125-130. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90064-5)

G

- Gaffet, E., & LeCaër, G. (2004). In Nalwa H.S. (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*.
- Gaffet, E., & Yousfi, L. (1992). Crystal to Non-equilibrium Phase Transition Induced by Ball Milling. *Materials Science Forum*, 88–90.
- Galerne. (2002). *Matériaux nanostructurés*. Université Blaise Pascal, Chambon, 8–13 septembre.
- Gherib, M. (2013). *Thèse de Doctorat*, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Goldman, T., & Pickering, F.B. (1967). *Iron and Steel Institute*, 205, 653.
- Guillaume Zumpicchiati, M. (2015). *Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.
- Gaffet Eric., Bernard F., mechanically activated powder metallurgy processing: a versatile way towards nanomaterials synthesis, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2002**, 27 (6), pp. 47-59. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)90014-0](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)90014-0)
- Gaffet, E., & Yousfi, L. (1992, January). Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling. In *Materials Science Forum* (Vol. 88, pp. 51-58). *Trans Tech Publications Ltd.* <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.51>
- Goodrich, D. M., & Atzmon, M. (1996, July). Microstructural evolution in ball-milled iron powder. In *Materials Science Forum* (Vol. 225, pp. 223-228). *Trans Tech Publications Ltd.* <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.223>
- G. E. Sylvia Turrell1, « Microstructure et propriétés optiques de films minces de ZrO2 élaborés par voie sol-gel ».2006
- G. Bertrand et R. Mévrel, « Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapordeposition », *Thin Solid Films*, vol. 292, no 1, p. 241 246, janv. 1997.

H

- Hansen, M., & McPherson, D.J. (1953). The system zirconium–tin. *Trans. ASM*, 45, 345.
- Holloway, H., & Kubinski, D.J. (1995). *Journal of Applied Physics*, 77(6), 2508.

J

- Jang, J.S., & Koch, C.C. (1990). *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, 1599.

K

- Keiteb, A.S., et al. (2016). Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment. *Journal of Nanomaterials*, 2016, Article ID 1913609.
- Kumari, S., & Sarkar, L.J.J. (2021). A review on nanoparticles: Structure, classification, synthesis & applications. *Journal of Scientific Research*, 65(8), 42–46.
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of “amorphous”Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 43(11), 1017-1019.
<https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Kobayashi K.F, N. Tachibana and P. H. Shingu, *J. Mater. Sci.* 25 (1994), 3149.
- Kautz, E., Gwalani, B., Yu, Z., Varga, T., Geelhood, K., Devaraj, A., & Senior, D. (2023). Investigating zirconium alloy corrosion with advanced experimental techniques: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 585, 154586.

L

- Lampre, I.J.M., & Remita, H. (2024). Synthesis of Metallic Nanostructures Using Ionizing Radiation. *Journal of Materials*, 17(2), 364.
- Lutterotti, L. (2000). MAUD. *IUCr Newsletter*, 24.
- Luo, H.L., & Vielhaber, E. (1970). Occurrence of A15 Phases. *Zeitschrift für Physik*, 230, 443–448.

- Lardé R. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, France, 2004

M

- Mandich, M.L., & Reents, W.D. (1990). Atomic and Molecular Clusters. In E.D. Bernstein (Ed.), *Amsterdam: Elsevier*, p. 69.
- Ma, D.Q., et al. (2021). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 530, 167949.
- Mbarek, Wael. Ben. J. *Envi. Chem. Eng.*, 5(6) (1996), 6107.

N

- Nemamcha, A., et al. (2014). *Les nanoparticules métalliques : Synthèse et applications*. Rapport final du projet PNR, Université de Guelma.
- Nowotny, H., & Schachner, H. (1953). *Monatshefte für Chemie*, 84, 169.
- N. K. Masuda Y, « Surface morphology control of zirconia thin films prepared using novel photochromic molecules », *Thin Solid Films*, no 516, p. p.2635–2638, 2007.

O

- Obadia, A. (2008). *Conseil économique et social*, 24–25 juin.
- Okamoto, H. (2007). O-Zr (Oxygen-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28, 498.

P

- Probster, K. (2013). La zircone : Un matériau d'avenir. *Stratégie prothétique*, 13, 63–68.

Q

- Qi, B., et al. (2022). ZrO₂ Matrix Toughened Ceramic Material – Strength and Toughness. *Advanced Engineering Materials*, 24, 2101278.

R

- R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature*, Vol. 258, 1975, pp. 703–704.
- Ricaud, M., & Witschger, O. (2012). *Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle*. INRS, ED 6050.
- Rietveld, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.* (1967), 22, 151–152.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- R. J. Gorte et J. M. Vohs, « Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 216, no 1, p. 477 486, 2003

S

- Salimon, A.I., et al. (1999). *Materials Science and Engineering A*, 271, 196.
- Siegel, R.W. (1993). *Nanostructured Materials*, 3, 1.
- Stern, A. (2007). *Comportements métallurgiques et mécaniques des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température*. École des Mines de Paris.
- Schiffini L. and Cocco G, J. *Non-Cryst. Solids*, 239, 1998. 383
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00550-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00550-X)
- Schwarz, R. B., & Koch, C. C. (1986). Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Applied Physics Letters*, 49(3), 146-148.
<https://doi.org/10.1063/1.97206>
- Sriti, F. Z. (2002). Synthèses, caractérisations structurales et propriétés physiques de doubles pérovskites à base de fer et de molybdène (Doctoral dissertation, Caen).
- Stibitz, G. (1937). Energy and lattice spacing in the strained solids. *Physical Review*, 49(10), 872. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.872>

T

- Toffolon, C. (2000). *Étude métallurgique et calculs des diagrammes de phases des alliages à base de zirconium du système Zr-Nb-Fe-(O,Sn)*. Université Paris 6.
- Toffolon, C., et al. (2001). Vieillissement thermique des alliages de zirconium-niobium. *Journal de Physique IV*, 11, 99–108.
- Toffolon-Masclat, C., et al. (2008). Study of Secondary Intermetallic Phase Precipitation. *Journal of Nuclear Materials*, 372.
- Toffolon-Masclat, C., et al. (2009). Contribution of Thermodynamic Calculations. In: *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*, ASTM.
- Tonejc, A., Stubicar, M., Tonejc, A. M., Kosanović, K., Subotić, B., & Smit, I. (1994). Transformation of γ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)₃ (gibbsite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by high energy ball milling. *Journal of materials science letters*, 13, 519-520.
<https://doi.org/10.1007/BF00540186>

V

- Svechnikov, V.N., & Spektor, A.Ts. (1962). The Iron-Zirconium Phase Diagram. *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 142, 231–233.
- Svechnikov, V.N., Pan, V.M., & Spektor, A.Ts. (1963). Intermediate Phases in the Iron-Zirconium System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 8, 1106–1109.
- Valdrè, G., Botton, G. A., & Brown, L. M. (1999). High spatial resolution PEELS characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying. *Acta materialia*, 47(7), 2303-2311.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00066-X) Valdrè.G , G.A. Botton and L.M. Brown, *Acta Mater.* 47 (7) (1999), 2303 [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00066-X)

Z

- Zhao Y.H., H.W. sheng and K. Lu, *Acta Mater.* 49 (2001), 365.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00310-4)
- ZR0899 Zirconium Rod publiée sur le site *Advanced Refractory Metals*

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
ATTESTATION DE STAGE

Je, soussigné(e) (le responsable de stage) : Mme TAIBI Amel

Que l'étudiant (e) : *Bouziguela Syed* Né(e) le : *5.11.2002*

Inscrit(e) à l'Université : *Chadli Ben Djidid*

A effectué un stage de fin de formation dans la filière : *Phylogique des matériaux*

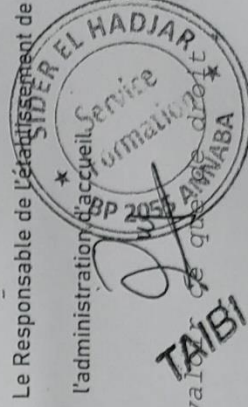
A (l'établissement, administration) : *SIDER EL-HADJAR (Laboratoire Central)*

Durant la période de : *6/4/2025* à *5/5/2025*

Fait à : ANNABA le : *05/05/2025*

Le Responsable de l'établissement de
l'enseignement ou de la formation supérieur

Le Responsable de l'établissement de
l'administration d'accueil



TAIBI Amel

Cette attestation est délivrée pour servir et faire valoir



University of Chadli Bendjedid El Tarf
Artificial Intelligence House
Science and Technology Faculty-Physics Department
Materials Physico-Chemistry Laboratory (MPCL)



2nd ONLINE NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS PHYSICS (ONCMP'25)
22nd April 2025- ELTARF

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This Certificate Is Proudly Presented To

Iyed Bouzeriba

Co-authors: Afef Brahim, Soumia Smili, Locif Redouani

WHO HAS SUCCESSFULLY PARTICIPATED IN THE 2nd ONLINE NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS PHYSICS (ONCMP'25), CHADLI BENDJEDID UNIVERSITY OF EL TAREF, ALGERIA ON APRIL 22nd, 2025

TITLE: XRD Rietveld Refinements Of Mechanically Alloyed Zirconia.



الملخص

ان الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير وقت الطحن عالي الطاقة على الخواص التركيبية والمجهريية لمادة الزركونيا (ZrO_2). تم طحن مساحيق ZrO_2 في مطحنة كوكبية من نوع Retsch PM 400 لمدة ثلاث فترات زمنية: 0 ساعة و 5 ساعات و 10 ساعات. تم تحليل العينات التي تم الحصول عليها عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام برنامج الصقل الهيكلي (MAUD) استناداً إلى طريقة ريتفلد. أظهرت النتائج تكوين طور اخر منوكلنيك من الزركونيا ابتداء من 5 ساعات من الطحن. بعد 10 ساعات من الطحن، يحتوي الطور ZrO_2 (2) الذي يمثل الأغلبية (81.6%) على متوسط حجم حبيبات يبلغ 25.3 نانومتر مع معدل إجهاد دقيق يبلغ 0.34%، مخزنة في شكل عيوب انفصال بكثافة تسالوي $11.3 \times 10^{16} \text{ م}^{-2}$ ، احتمال منخفض لوجود المراحل العكسية يبلغ حوالي 0.0008 ومعامل بواسون يبلغ 0.724 تقريباً.

الكلمات المفتاحية: زركونيا، الطحن الميكانيكي عالي الطاقة، حيود الأشعة السينية، ريتفلد، Maud:

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales de la zircone (ZrO_2). Les poudres de ZrO_2 ont été broyées dans d'un broyeur planétaire type Retsch PM 400 pendant trois temps différentes : 0 h, 5 h et 10 h. Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld. Les résultats montrent la formation d'une autre phase monoclinique de la zircone à partir de 5h de broyage. Après 10 h de broyage, la phase ZrO_2 (2) majoritaire (81.6%) présente une taille de grains moyenne de 25.3 nm avec un taux de microcontrainte de 0.34%, stockée sous forme de dislocations avec une densité égale à $11,3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, faible probabilité d'antiphase environ de 0.0008 et du coefficient de poisson environ de 0,724

Mots-clés : zircone, broyage mécanique haute énergie, DRX, Rietveld, MAUD.

Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of milling time on the structural and microstructural properties of zirconia (ZrO_2). ZrO_2 powders were prepared in a Retsch PM 400 planetary mill for three different times: 0 h, 5 h and 10 h. The samples obtained were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a structural refinement program (MAUD) based on the Rietveld method. The results show the formation of another monoclinic phase of zirconia after 5 h of milling. After 10 h of milling, the majority ZrO_2 (2) phase (81.6%) has an average grain size of 25.3 nm with a microstrain rate of 0.34%, stored as dislocations with a density equal to $11.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, a low antiphase probability of around 0.0008 and a Poisson coefficient of about 0.724.

Keywords: zirconia, high-energy mechanical milling, XRD, Rietveld, MAUD