

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Mohamed Boudiaf University of M'sila
Faculty of Technology



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المسيلة
كلية التكنولوجيا

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : **Génie des Matériaux**

Présenté par :

Zouaoui Khalil & Brahim Oussama

Thème

Analyse aux rayons X des nanoparticules de Fe-Al-Ni

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
FARSI Chouki	MCA	Président
HOCINE Mustapha	MCB	Encadreur
MOUSSAOUI Nafissa	MAA	Examineur

Année Universitaire : 2020 / 2021

N° d'ordre : GM/...../2021



Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

a ma mère , mon paradis , qui m'a soutenu toute ma vie , et a mon
père ne m'a jamais expliquer la vie ,
il vivait , et me laissait le regarder....que le dieu les protège contre
tout mal .

Toute ma famille

Chaque personne qui a perdu un membre de son corps Ma
reconnaissance est également formulée envers tous mes
enseignants.

n'oubliez pas plus khodja Elsidik , Hosin , Hicham, Aymen , Nadjib,
Salah , Moadh et mes camarades

Zouaoui Khalil

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mes très chers parents pour leur soutien moral et matériel pour leurs ragements et les sacrifices qu'ils ont endurés dans les moments les plus ardues.

A mon frère.

A ma soeurs.

A mon encadreur Monsieur Mustapha Hocine.

Et mes cousins Yacin et Khaled et à tous mes amis.

Brahimi Oussama

Remerciements

Je remercie Allah tout puissant, que m'a donné l'ambition et m'a dirigé sur mon chemin. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance, mon encadreur Mr Mustapha Hocine Dr au département de génie mécanique, Faculté de sciences et technologie, université de Mohamed Boudiaf m'sila Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé .Que Monsieur le président ainsi que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail.

Enfin, je remercie en particulier ma famille (Ammar Soufian, Fouad, Fares et Abdel Wahab) et mes trois soeurs. et plus précisément ma mère et mon père qui m'ont encouragée tout au long de mes études.

Je n'oublie pas mes amies

A tous, merci

Résumé

Nous avons étudié l'effet de la concentration de nickel sur la structure cristalline et les propriétés de la microstructure de poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaborées par broyage mécanique. Après 72 h de broyage, tous les échantillons de Fe(Al, Ni) sont des solutions solides désordonnées monophasiques avec une structure cristalline cubique centrée.

Une réduction progressive de la valeur du paramètre de maille de $2,9085\text{Å}$ pour l'alliage binaire FeAl sans Ni jusqu'à $2,8907\text{Å}$ pour le composé ternaire $x = 20$ est observée.

Une augmentation progressive de la valeur de la micro-contrainte de $0,5\%$ pour l'alliage binaire FeAl sans Ni jusqu'à $0,9\%$ pour le composé ternaire $x = 20$ est observée.

La taille moyenne des grains des diminue également jusqu'à env. 20 nm lorsque la concentration de Ni augmente, puis elle augmente à 42 nm pour l'alliage à 15% de Ni.

Abstract

We have investigated the effect of the Nickel concentration on the crystal structure and microstructure properties of nanostructured $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ powders ($x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) fabricated by mechanical alloying. After 72 h of milling, all the Fe(Al, Ni) samples are single-phase disordered solid solutions with body centred cubic crystal structure.

A progressive reduction of the lattice parameter value from 2.9085Å for the Ni-free FeAl binary alloy down to 2.8907Å for the $x = 20$ ternary compound is observed.

A gradual increase in the value of the micro-stress from 0.5% for the binary alloy FeAl without Ni up to 0.9% for the ternary compound $x = 20$ is observed.

The mean grain size of the nanocrystals also diminishes down to c.a. 20 nm as the Ni concentration is increased, then it increases to 42 nm for the 15% Ni alloy.

نبذة مختصرة

لقد درسنا تأثير تركيز النيكل على التركيب البلوري وخصائص البنية المجهرية للمساحيق النانوية $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ و 20 بنسبة٪) الناتجة عن الطحن الميكانيكي.

بعد 72 ساعة من الطحن، تكون جميع عينات Fe (Al Ni)، أحادية الطور، ومحاليل صلبة غير منتظمة ذات بنية بلورية مكعبة مركزية.

لوحظ انخفاض تدريجي في قيمة معامل الشبكة من 2.9085Å للسبائك الثنائية FeAl بدون Ni إلى 2.8907Å للمركب الثلاثي $x = 20$.

لوحظ زيادة تدريجية في قيمة الإجهاد الجزئي من 0.5% للسبيكة الثنائية FeAl بدون Ni حتى 0.9% للمركب الثلاثي $x = 20$ متوسط حجم الحبوب ينخفض أيضاً إلى تقريباً 20 نانومتر مع زيادة تركيز النيكل، ثم يزداد إلى 42 نانومتر لسبائك النيكل بنسبة 15% .

Table des matières

Résumé

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

Chapitre I :

Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe Al et Ni

I. Généralités sur les nanomatériaux.....	4
I -1- Définition d'un nanomatériau.....	4
Les différentes définitions des nanomatériaux	4
-Définition ISO (ISO TS 80004-1).....	4
-Définition de la Commission.....	4
I.2. Classification des nanomatériaux.....	5
I.2.1. Dimension(0): Clusters d'atomes (nanoparticules).....	5
I.2.2. Dimensions(1 et 2) : Multicouches nanocristallines et films minces	
-polycristallines.....	6
I.2.3. Dimensions(3) : Matériaux nanophasés (Les cristallites).....	6
I.2.4 Les matériaux nanostructurés	6
- Les joints de grains.....	6
I.3. Les procédés de fabrication des nanomatériaux.....	7
I.3.1. La voie physique	8
I.3.2. La voie chimique	8
I. 3. 2. 1. Les réactions en phase vapeur.....	8
I. 3. 2. 2. Les réactions en milieu liquide	9
I. 3. 2. 3. Les techniques sol-gel	9
I.3.3.La voie mécanique	9
I.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux Top-Down ou Bottomup	10
I.5. Broyage mécanique à haute énergie.....	11
I.5.1. Introduction.....	11
I.5.2. Principe.....	12
I.5.3. Les mécanismes de broyage mécanique	14

I.6.1. Paramètres influençant la nature du produit.....	16
I.6.1.1.L'énergie du broyeur	16
I.6.1.2.Le rapport masse billes/masse poudre	16
I.6.1.3.L'atmosphère de broyage	16
I.6.1.4.Temps de broyage.....	16
I.6.1.5.Broyage continu ou séquentiel.....	16
I.6.1.6.La température de broyage.....	16
I.6.1.7.La contamination.....	17
I.6.2. Les différents broyeurs mécaniques	17
I.6.2.1.Broyeur attriteur.....	17
I.6.2.2.Broyeur vibratoire	18
I.6. 2.3.Broyeur planétaire.....	18
I.7. 1.Etude antérieure sur les nanoparticules de Fe-Al et Fe-Al-Ni.....	19
-Le fer.....	19
-L'aluminium.....	19
-Le nickel.....	19
I.7.2. Intérêt et applications des alliages Fe-Al.....	20
I.7.3. Diagramme d'équilibre FeAl	20
I.7.4. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al riches en fer	23
I.7.5. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al-Ni.....	26

Chapitre II:

Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1. Méthode d'élaboration des poudres.....	28
II.1.1. Description du broyeur planétaire P4	28
II. 1. 2. Description de la boîte à gants.....	29
II.1.3. Paramètres d'élaboration.....	30
II.1.4. Calcule de pourcentage atomique et massique des éléments	
a- Pourcentage atomique (at.%).....	32
II.2. Analyse par diffraction des rayons X	33
II.2.1. Intérêt.....	33
II.2.2.: Principe de la technique	33
Principe :	34
II.2.3: Dispositif expérimentale.....	35

Références bibliographiques	36
-----------------------------------	----

Chapitre III :

Etude structurale, microstructurale des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$

III.1. Evolution de la structure cristalline	38
III.2. Evolution du paramètre de maille	40
III.3. Affinement des différents diffractogrammes par la méthode de Williamson-Hall.....	42
III.4. Evolution conjointe de la taille des grains et du taux de la microcontrainte	44
Références bibliographiques.....	45
Conclusion Générale	47

Liste des Figures

Figure I.1. La différence entre 1nm et 1m

Figure I.2. Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.

Figure I.3. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau

Figure I.4. Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux

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

Figure I.6. Schéma de principe du broyage à haute énergie

Figure I.7. Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (\bullet), et du taux de déformations (\circ) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire.

Figure I.8. Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage

Figure I.9. Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

Figure I.10. Broyeur attriteur a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S.

Figure. I.11. Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.

Figure I.12. Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes

Figure I.13. Diagramme d'équilibre FeAl

Figure I.14. Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et D03 (c).

Figure I.15. (a) Spectres de DRX des poudres $Fe_{100-x}Al_x$ après 10 h de broyage

Figure II.1. Diffractomètre de type D8-Advance de Brucker-AXS

Figure II. 2. (a) Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage

Figure II.3. Boite à gants

Figure II.4. Jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié

Figure II.5. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl} .

Figure II.6. (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano $\theta - \theta$.

Figure III.7. Evolution de D, et de ε en fonction du pourcentage de nickel

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physiques du fer, aluminium et Le nickel

Tableau II.1. Paramètres impliqués dans le processus de broyage.

Tableau II.2. Les valeurs en at.% et pt.% des éléments Fe, Al et Ni

Tableau III.1. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon Ni0%

Introduction

Générale

Introduction générale

Avec le développement des techniques d'élaboration, de caractérisation et de modélisation, les nanomatériaux représentent un domaine de recherche de la matière condensée qui connaît aujourd'hui un essor considérable. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, réduire la taille d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés ; Qu'ils soient sous forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en terme d'applications dans divers domaines à savoir, le magnétisme, la mécanique, la catalyse et l'optique. L'engouement pour les nanomatériaux s'explique aussi comme conséquence naturelle de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines, industries notamment la microélectronique.

Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux. Telles que : la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide et le broyage mécanique haute énergie. Ce dernier est l'une des techniques les plus utilisées, que ce soit à l'échelle industrielle ou dans le domaine de la recherche scientifique, pour les nombreux avantages qu'offre cette méthode à savoir : la grande capacité de production, le faible coût et la simplicité de mise en œuvre. L'une des limitations de cette technique réside dans le risque de contamination associé à l'atmosphère et aux particules de matière qui peuvent être arrachées des outils de broyage (billes et jarres).

Les alliages FeAl sont connus depuis longtemps et sont ainsi utilisés dans beaucoup d'applications industrielles pour lesquelles une grande aimantation à saturation et une température de curie élevée sont souhaitées. Parmi ces applications on peut citer à titre d'exemples, les électroaimants et les transformateurs de haute performance. L'intérêt trouvé dans ces alliages magnétiques nanostructures provient de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques. De plus, ces nanomatériaux sont d'un grand intérêt pour la recherche en magnétisme puisque la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine et par conséquent, ouvre le champ de recherche pour de nouveaux matériaux magnétiquement très doux.

D'autre part, il a été reporté, dans la littérature, que l'ajout d'un troisième élément (Cu, V, Ni, Mo, Sn et Si) influe énormément sur les propriétés physiques du système Fe-Al.

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructures $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaboré par broyage mécanique à haute énergie.

Le mémoire est structuré en une introduction générale et trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude détaillée des propriétés physiques des différentes catégories de matériaux nanostructures et leurs modes d'élaboration. Les études antérieures faites sur les alliages nanocristallins de FeAl et FeAlNi sont aussi détaillées.
- Le second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées
- Dans le chapitre III, nous présentons les résultats relatifs à l'évolution de la structure du composé $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ obtenus par la diffraction des rayons X.
- Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe Al et Ni

I. Généralités sur les nanomatériaux

I-1- Définition d'un nanomatériau

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués d'un ou plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. La notion de nanomatériaux a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés. [1]

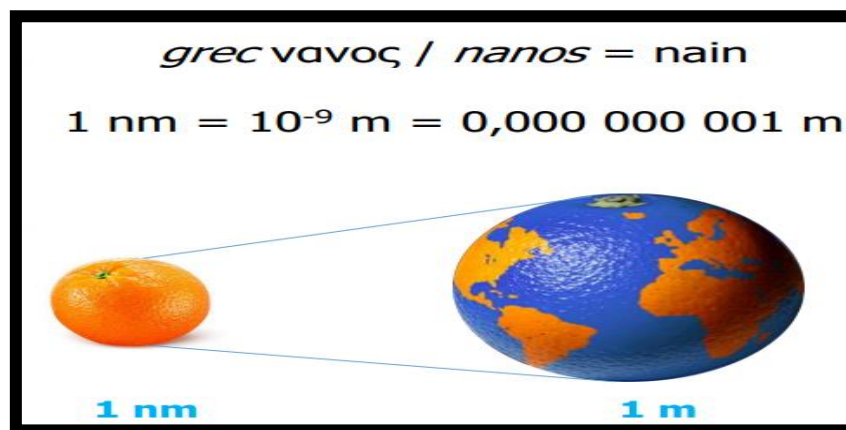


Figure I.1. La différence entre 1nm et 1m

Les différentes définitions des nanomatériaux

• Définition ISO (ISO TS 80004-1) :

matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ce terme générique couvre à la fois les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

• Définition de la Commission :

européenne (Recommandation du 18 octobre 2011): matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous 7 forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm. Il est indiqué que, dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50% peut être remplacé par un seuil inférieur pouvant descendre jusqu'à 1%. Tout matériau qui présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³ est considéré comme

relevant de cette définition. Les fullérènes, flocons de graphène et nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions inférieures à 1 nm sont aussi à considérer comme des nanomatériaux. Cette définition doit servir de référence à des fins législatives dans l'UE ou dans les Etats membres. En France, la définition figurant dans le décret relatif à la déclaration annuelle des nanomatériaux lui correspond en substance.[2]

I.2. Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.1) [3]

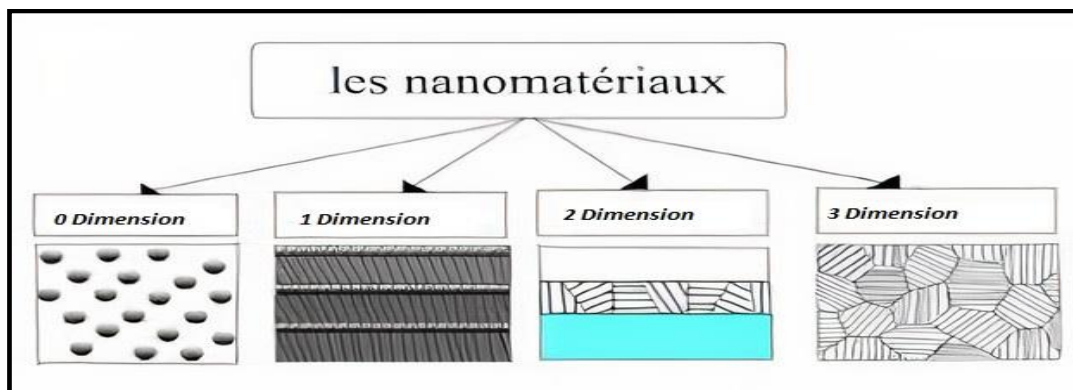


Figure I.2. Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.

a) Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,

b) Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes,

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

d) Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.[3]

I.2.1. Dimension (0): Clusters d'atomes (nanoparticules)

Le terme cluster est réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dont la taille de ces particules est de l'ordre de 100 nm, ce dernier et généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters revêt un très grand intérêt scientifique dans le sens où elle permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Les

clusters fournissent en effet un système unique pour la compréhension de mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases [3].

I.2.2. Dimensions (1 et 2) : Multicouches nanocristallines et films minces polycristallines

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1 dimension), ou polycristallin (2 dimensions). Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches [3]. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces (électrodéposition, le processus d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)) modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents. Leur caractéristique principale est la haute densité d'interfaces. Les multicouches composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont appelées super réseaux. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnétorésistance géante.

I.2.3. Dimensions (3) : Matériaux nanophasés (Les cristallites)

« Dimension 3 » concernent les nanomatériaux massifs. Les trois dimensions sont supérieures à la taille nanométrique (100nm). Cette catégorie inclue aussi les revêtements épais : ces revêtements ont une épaisseur de quelques dizaine de μm à quelques mm. Elle inclue aussi les poudres microniques nanostructurées. Cette catégorie se définit dans la famille des matériaux nanostructurés qui s'inscrit dans cette deuxième classe des nanomatériaux décrite dans les :

I.2.4 Les matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés sont des nanomatériaux qui renferment une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. [3]

- Les joints de grains

Un joint de grains est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin. En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable. Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions. Les joints de grains sont des pièges à dislocation mais ce sont aussi des sources de dislocations.

Par conséquent, les joints de grains interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement. [3]

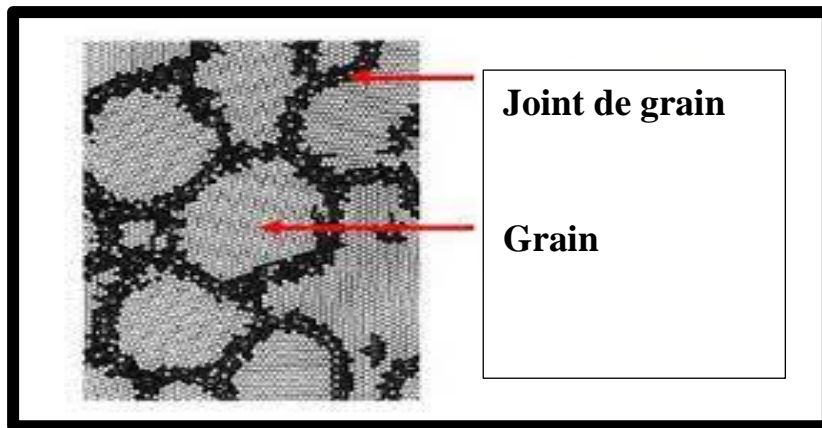


Figure I.3. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau

I.3. Les procédés de fabrication des nanomatériaux

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de grain beaucoup plus faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme : · les dislocations (propriétés mécaniques), · les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques), · les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié). Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. En parallèle de cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer. Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique. [4]

I.3.1. La voie physique

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique.

Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques [5]. Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature. Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale [5].

I.3.2. La voie chimique

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voies chimiques couramment utilisées [5].

I. 3. 2. 1. Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum dots de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant [5].

I. 3. 2. 2. Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

•la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché, •l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

I. 3. 2. 3. Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques [5].

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

I.3.3. La voie mécanique

La mécanosynthèse est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires [5].

Les particules de poudre sont ainsi piégées entre billes ou entre bille et conteneur et soumises à des déformations plastiques, accompagnées de phénomènes de durcissement et d'élévation locale de température. Elles sont fracturées et les fragments sont ensuite ressoudés entre eux. Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux: des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasi cristallins. Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie: on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire

I.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux Top-Down ou Bottom-up

Comment fabriquer des structures de plus en plus petites? Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanotechnologies (figure I.3) [6].

La première qualifiée de Top down (descendante), c'est-à-dire du haut en bas, consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique. A l'opposé, le Bottom-up (ascendante), c'est-à-dire du bas vers le haut, est une approche constructive qui assemble hiérarchiquement des structures en partant du niveau moléculaire ou atomique, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster.

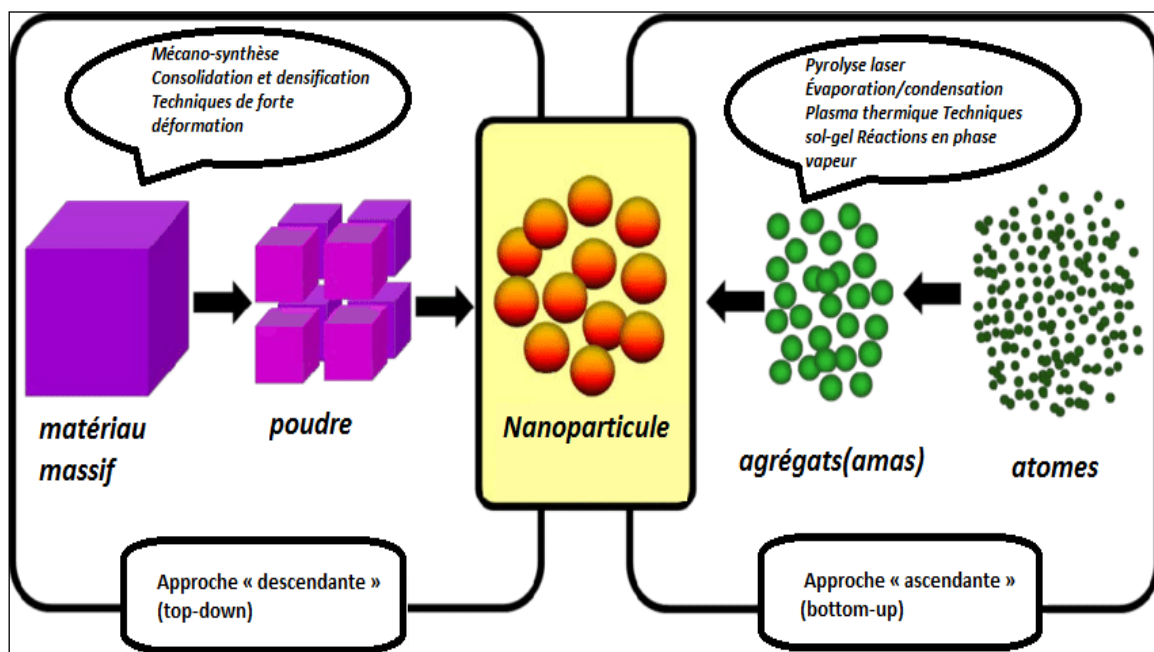


Figure I.4. Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux

I.5. Broyage mécanique à haute énergie

I.5.1. Introduction

Des sollicitations mécaniques permettent d'obtenir des phases cristallines métastables, par exemple des phases qui ne s'obtiennent à l'équilibre qu'à haute température et/ou sous forte pression, ou même des phases amorphes, à partir de phases cristallines stables à température et pression ambiantes. De telles transformations peuvent se produire au cours d'opérations de broyage, encore appelées mécanosynthèse ». Limitée dans les années 1970 à l'élaboration de superalliages renforcés par une Dispersion d'oxydes, la synthèse par voie mécanique est devenue un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de

poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, de taille moyenne de l'ordre de 10 nm. Dans le cas de matériaux cristallins, chaque particule contient ainsi de l'ordre de 10% nanograins/ μm et peut être considérée comme un polycristalle de grains équiaxes avec une forte densité de joints de grains. Ce procédé mécanique est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides de l'échelle d'une particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique tout en restant à l'état solide. Il se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou pré - alliés dans un broyeur à haute énergie.

I.5.2. Principe

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules [7] est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules (figure I.5) [13]. Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elles, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.



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

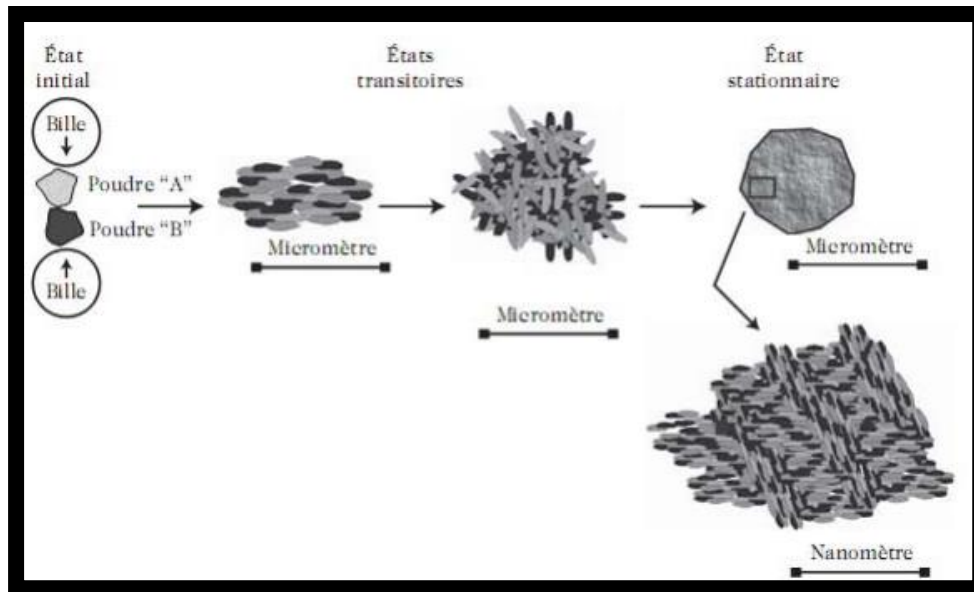


Figure I.6. Schéma de principe du broyage à haute énergie

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément [8], ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage [8] et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage [8]. Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (Figure 1.7) [8, 9, 10].

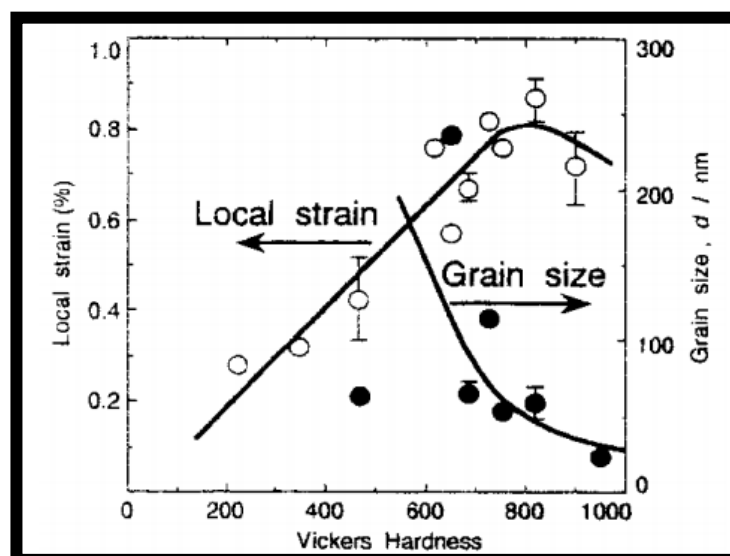


Figure 1.7. Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (●), et du taux de déformations (○) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire [8].

I.5.3. Les mécanismes de broyage mécanique

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent, le broyage à haute énergie est un procédé dans lequel la production de chocs conduit à une succession de fractures de soudures des grains de poudres à des températures relativement modérées. Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (figure I.8) jusqu'à une taille limite.

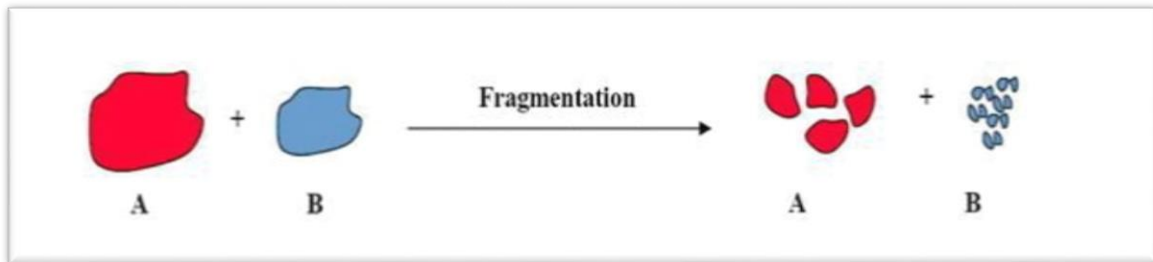


Figure I.8. Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage

Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

Au cours d'un broyage d'un mélange de poudre A et B ductiles, les particules prises par petits paquets entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules au cours du traitement mécanique

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces interparticulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure I.9 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage.

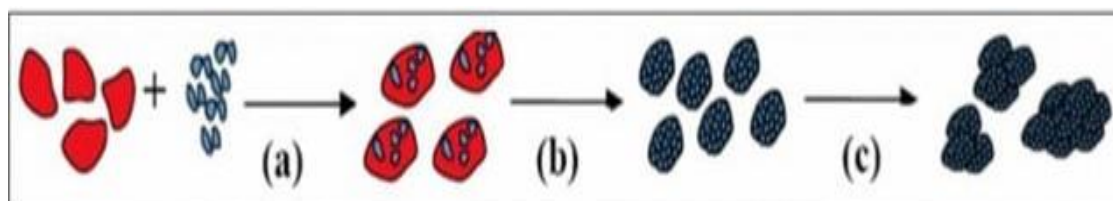


Figure I.9. Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

I.6.1. Paramètres influençant la nature du produit

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécano-synthèse sont la masse des billes (énergie des chocs), le rapport nombre de billes/masse de poudre (fréquence des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final.

I.6.1.1. L'énergie du broyeur :

Elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide

I.6.1.2. Le rapport masse billes/masse poudre :

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [11]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes

I.6.1.3. L'atmosphère de broyage :

Elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être « emprisonnés » dans le composé final [15]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).

I.6.1.4. Temps de broyage :

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

I.6.1.5. Broyage continu ou séquentiel :

Le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

I.6.1.6. La température de broyage :

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final.

Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide

I.6.1.7. La contamination :

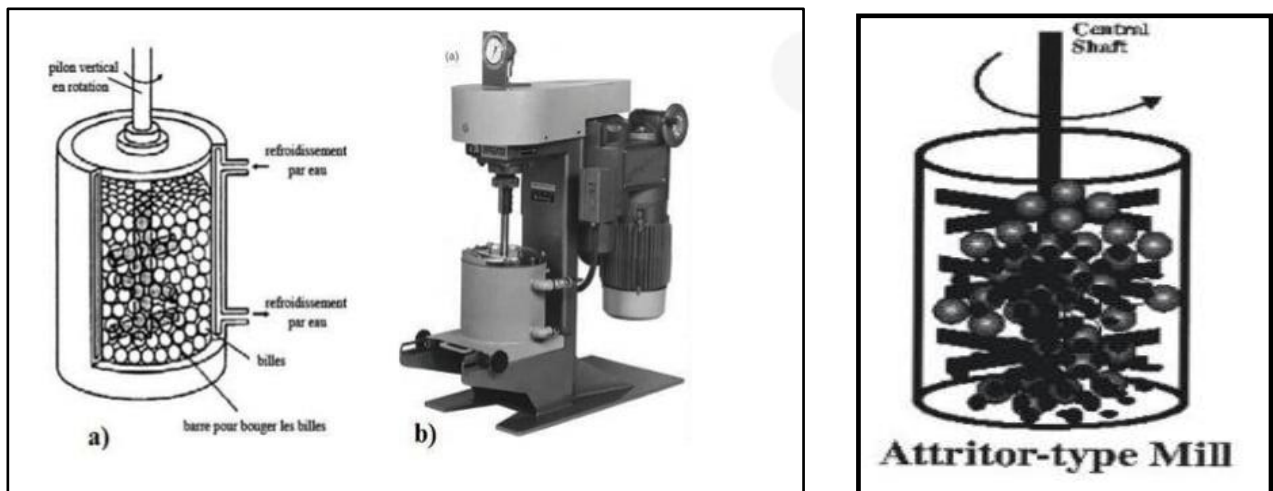
C'est le grand défi du broyage mécanique est difficile à éliminer. Elle dépend des plusieurs facteurs l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage [14].

I.6.2. Les différents broyeurs mécaniques

Différents équipements peuvent être utilisés pour la production de poudres par mécanosynthèse. Les principaux broyeurs utilisés sont de trois types : broyeur attriteur, broyeur vibratoire et broyeur planétaire

I.6.2.1. Broyeur attriteur

Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement (figure I.9). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre [11]. Les broyeurs attriteurs sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40 kg. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage à basse énergie, commercialisé par Union Process, Akron, OH, Fritsch ou SPEX [11].



I.6.2.2. Broyeur vibratoire

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g (voir figure I.11). Le broyage se fait uniquement par chocs [12]

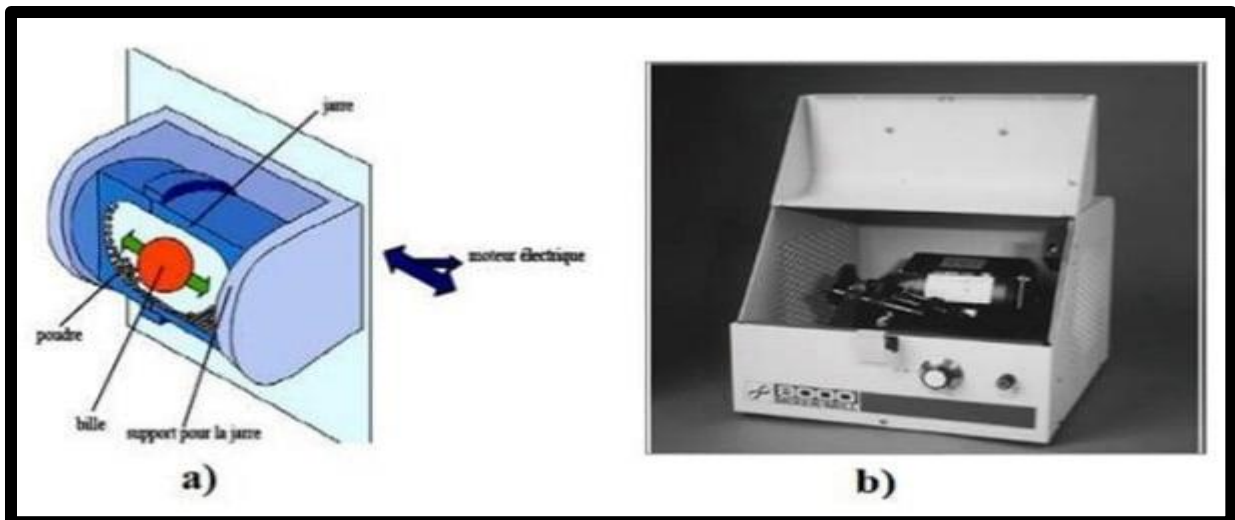


Figure. I.11. Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.

I.6. 2.3. Broyeur planétaire

Dans ces types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on place des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre, sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire ω , le plateau de rayon R tourne avec une vitesse Ω (figure I.12). Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du des jarres est comprise entre 50 et 120 °C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 °C. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. Généralement, l'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés [13]. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4

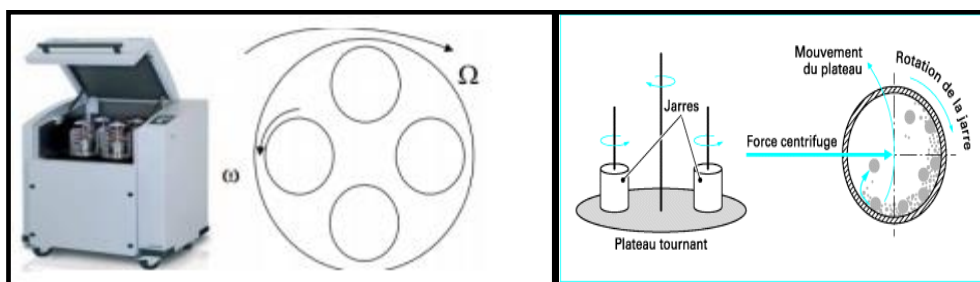


Figure I. 12 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes

I.7. 1. Etude antérieure sur les nanoparticules de Fe-Al et Fe-Al-Ni

- Le fer

Le fer représente 4.7% de la croûte terrestre. Il existe trois phases pour le fer selon la température : La phase α (cubique centrée) en dessous de 906C° , la phase γ (cubique face centrée) en dessous de 1401C° et la phase δ (cubique centrée) en dessous de 1535C° . Le paramètre de maille est égal à 2.86 \AA , 3.64 \AA et 2.93 \AA pour les phases α , γ et δ respectivement [14].

-L'aluminium

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

-Le nickel

Le nickel est un matériau assez peu répandu dans l'écorce terrestre. On le trouve dans les météorites et sous forme combinée essentiellement au fer. Le Nickel se cristallise dans une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille égale à 3.523 \AA . Le tableau II. 1. récapitule les principales caractéristiques du fer et du nickel. [15]

Propriétés	Fe	Al	Ni
Numéro atomique	26	13	28
Structure cristalline Parameter de maille	cc (Im3m) a = 0.286653nm	Cfc(Fm3m) 4.04959	Cfc (fm3m) 3.5400
Masse atomique (g/mol)	55,85	26,98	58,71
Electronégativité de Pauling	1,8	1,5	1,8
Masse volumique (g/cm ³ à 20°C)	7,8	2,7	8,9
Température de Fusion °C	1536	660,4	1453
Rayon atomique (nm)	0,126	0,143	0,124
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ne] 3p ¹ 3s ² 3p ¹	[Ar] 3d ⁸ 4s ²

Tableau I.1. Propriétés physiques du fer, aluminium et Le nickel

I.7.2. Intérêt et applications des alliages Fe-Al

Les alliages FeAl possèdent un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires, ainsi qu'une faible densité (entre 5.4 g/cm³ et 6.7 g/cm³, selon le pourcentage atomique de l'aluminium), une bonne résistance au frottement, une facilité de fabrication et une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion même dans des milieux très agressifs. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine (Al₂O₃) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace. Ces avantages sont offerts aux systèmes FeAl un intérêt particulier et des applications potentielles comme matériaux de construction et magnétiques

I.7.3. Diagramme d'équilibre FeAl

Diagramme de phases et structure cristalline du système FeAl

Les premiers travaux menés sur le système Fe-Al ont commencé depuis environ un siècle, ils ont permis à Gwyer en 1908 d'établir le premier diagramme d'équilibre entre le fer et l'aluminium. A partir de cette date plusieurs travaux sont venus préciser les domaines de ce système. [16].

Il existe maintenant un agrément qualitatif entre les différentes études sur la nature des phases et les transitions ordre-désordre dans les régions du diagramme riche en fer.

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D03) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques. La Figure II.1 présente le diagramme de phases Fe–Al. La région du diagramme de phases d'intérêt dans cette étude est le côté riche en fer où les phases α Fe, Fe₃Al et FeAl sont stables. La phase ordonnée FeAl de structure B2 est présente entre 23 et 52 % d'Al, la phase ordonnée Fe₃Al de structure D03 entre 23 et 36 % d'Al, tandis que le domaine de composition de la structure désordonnée α Fe correspond aux basses teneurs en aluminium. Le diagramme de phases Fe-Al présente, à basse teneur en aluminium (< 27 %), deux réactions de premier ordre: selon la composition la phase désordonnée α Fe peut se transformer en un mélange de α Fe + B2 qui se transforme ensuite en α Fe + D03, ou bien la phase α Fe se transforme directement en α Fe + D03, ceci dépend de la composition et de la température. Pour des teneurs variant de 27 % à 36 % en aluminium les transformations sont de deuxième ordre α Fe \rightarrow B2 et avec la diminution de la température B2 \rightarrow D03.

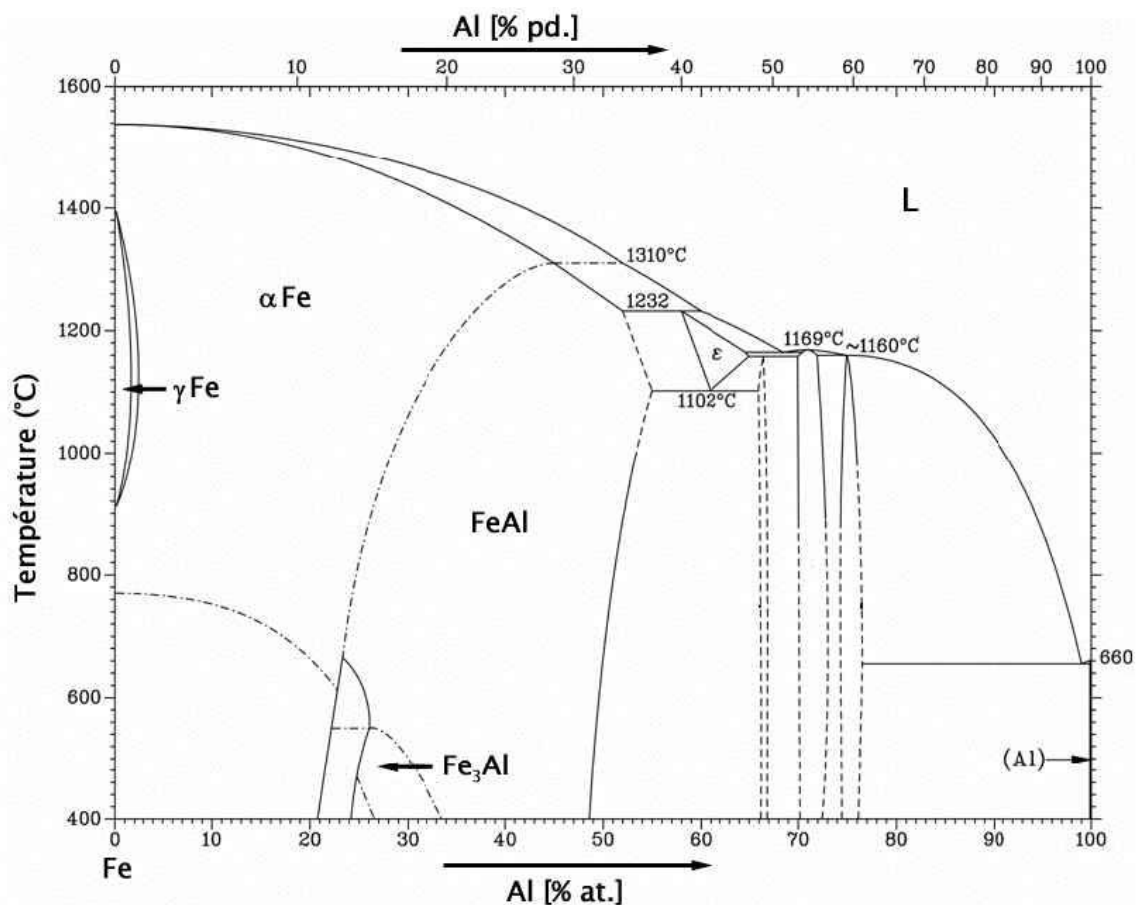


Figure I.13. Diagramme d'équilibre FeAl

Les structures cristallines A2, B2 et D03 sont schématisées sur la Figure I. 14. [17] La structure désordonnée A2 est une structure cubique centrée et possède un paramètre de maille a , les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau ainsi que schématisé sur la Figure II. 3a. La structure ordonnée B2 est aussi cubique avec un paramètre identique à celui de la structure désordonnée, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille (Figure II. 3b).

Enfin, la structure cristalline D03 possède un paramètre de maille $a_0 = 2a$. Dans l'alliage stœchiométrique Fe_3Al de structure D03 les sites α et β sont occupés par les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites γ tel que définis sur la Figure II. 3c.

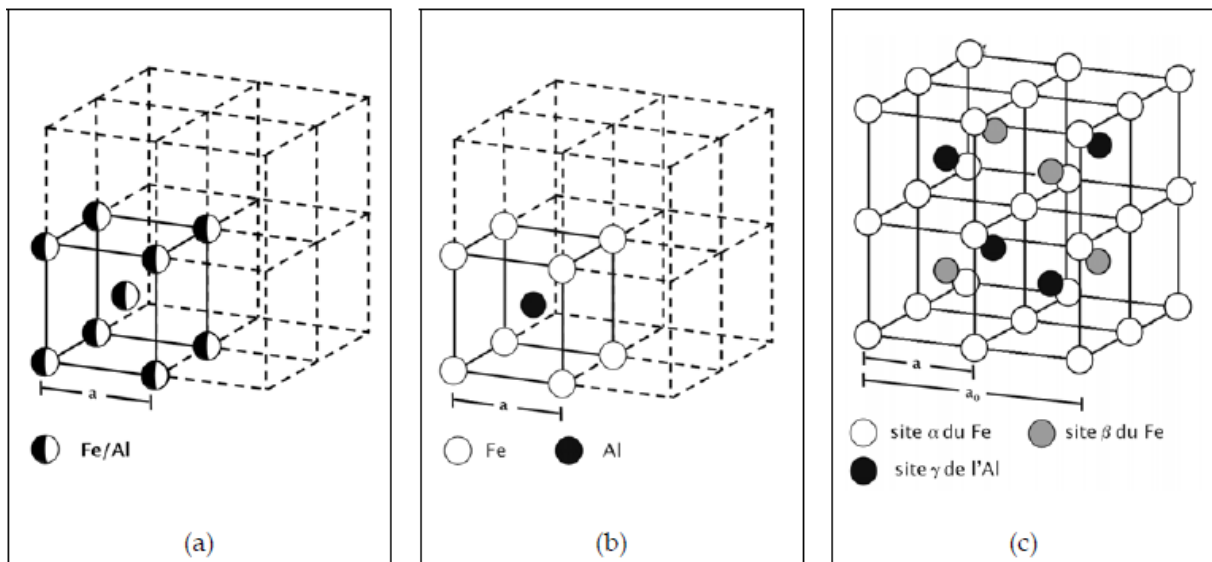


Figure I. 14 Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et D03 (c).

I.7.4. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al riches en fer

Les propriétés microstructurales et magnétiques des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse ont été intensément étudiées par plusieurs chercheurs. Ainsi, d'après la littérature, nous avons constaté que ces propriétés dépendent étroitement de la composition et des conditions d'élaborations (intensité du broyage, durée du broyage,...). A ce propos, nous citerons quelques résultats des travaux de recherches qui ont été obtenus sur les alliages nanostructurés FeAl élaborés par mécanosynthèse. E. Bonetti et al. [18]

Ont suivi par DRX la formation du composé $Fe_{75}Al_{25}$ en fonction de temps de broyage effectué dans un broyeur vibratoire Spex 8000 Mixer/Mill. Après 32 h de broyage ils ont constaté la formation de la solution solide désordonnée $Fe(Al)$ monophasé, conséquence de la substitution

des atomes de Fe de structure (cc) par ceux de l'Al. Les auteurs ont calculé le paramètre de maille et l'ont trouvé égale à 2.916 Å. En utilisant la formule de Scherrer, la valeur de la taille moyenne des grains a été estimée à 13 nm.[19]

Ont étudié les propriétés structurales, obtenues par DRX, du système $Fe_{1-x}Al_x$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) élaboré au moyen d'un broyeur planétaire à haute énergie. Après 48 h de broyage, il a été constaté que tous les échantillons présentent une structure désordonnée (CC) avec un paramètre de maille presque constant pour toutes les compositions. La taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, a été estimée en utilisant la formule de Scherrer, sa valeur diminue de 15.5 nm jusqu'à 11 nm suivant la direction (110) et de 10.5 nm jusqu'à 8.5 nm suivant la direction (211) quand x croit de 0.2 à 0.4. Les auteurs ont noté que cette diminution de $\langle D \rangle$ montre que l'Aluminium induit un caractère fragile pour les alliages. [20]

Ont broyé, un mélange de poudres élémentaire qui contient 25 et 50 at.% Al dans un broyeur planétaire. Pour l'alliage $Fe_{75}Al_{25}$, leurs résultats de DRX montrent que la structure Fe_3Al est complètement formée sans aucune indication d'une phase supplémentaire après 40 h de broyage mécanique et que l'augmentation de la durée de broyage jusqu'à 100h ne conduit à aucun autre changement structural. L'absence des pics de superstructure a conduit les auteurs à penser que la phase cristalline Fe_3Al a une structure désordonnée. La taille moyenne des grains après 40 h de broyage, estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer, était environ 14 nm et cette valeur reste pratiquement la même pour les longues durées de broyage.

En ce qui concerne l'alliage $Fe_{50}Al_{50}$, les auteurs ont remarqué que son comportement est similaire à celui de $Fe_{75}Al_{25}$. Après 30h de broyage, les résultats de DRX révèlent la formation de la structure $FeAl$ et l'absence de phase intermédiaire. La taille moyenne des grains estimée pour ce composé est de 10 nm après 30 h et cette valeur reste presque constante pour les longs temps de broyage. [21]

Ont étudié l'évolution des propriétés structurales et magnétiques hyperfines du composé $Fe_{100-x}Al_x$ ($x=20, 40, 66, 80$ et 90 at.% de Al) en fonction de la composition en utilisant un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000 M avec un temps de broyage fixé à 10 h. A partir des spectres DRX, les auteurs ont remarqué que les composés sont bien formés pour les compositions riches en fer ce qui permet de dire que la formation de la solution solide $FeAl$ (cc) dépend de la teneur en Al (figure I. 15). Pour le calcul de la taille moyenne des grains, V. Sebastian et al ont utilisé la méthode de Williamson –Hall. L'évolution de la taille moyenne des grains obtenue, indique que $\langle D \rangle$ (nm) est constante et sa valeur est égale à 10 nm pour toutes les compositions.

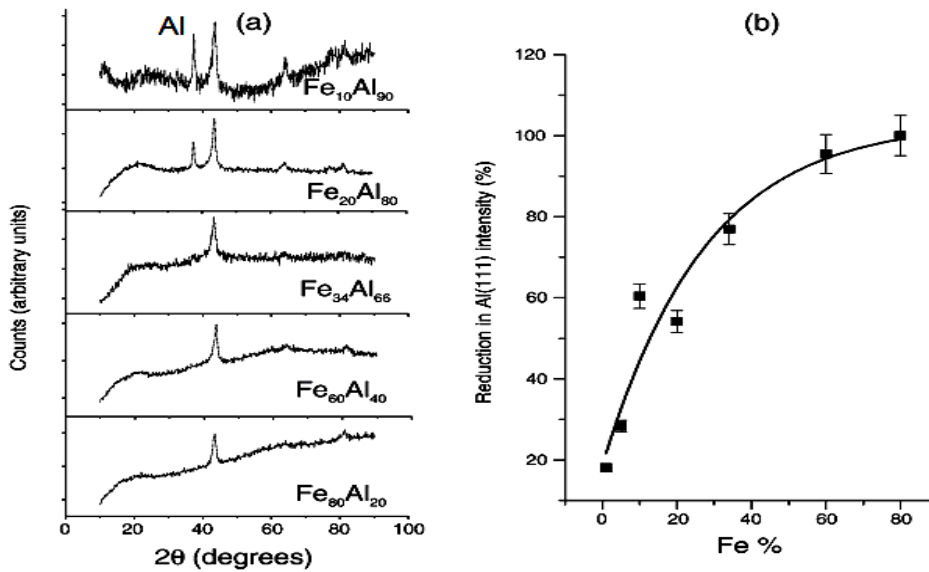


Figure I. 15 : (a) Spectres de DRX des poudres $Fe_{100-x}Al_x$ après 10 h de broyage, (b) Réduction de l'intensité de pic Al (111) après 10 h de broyage. [22]

L. E. Zamora et al ont suivi l'évolution des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en Al des alliages $Fe_{1-x}Al_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$ at.%) élaborés par broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire Pulverisette 5. Ces auteurs ont constaté qu'après 36h de broyage tous les alliages ont été formés, présentent une structure cubique centrée et contrairement aux alliages de V. Sebastien, ils sont monophasés et ne comportent pas de phase paramagnétique. L'affinement des spectres par la méthode Rietveld a montré que le paramètre de maille est de 2.984 Å pour $x = 0.2$ et 2.913 Å pour $x = 0.3$ et 0.4 at.% et que la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, est égale à 27, 28 et 21 nm pour $x=0.2$, $x=0.3$ et 0.4 respectivement.

F. Hadeif et al ont suivi, par DRX, le mécanisme de formation de l'alliage $Fe_{80}Al_{20}$ élaboré par broyage mécanique en utilisant un broyeur vibratoire de type SPEX8000. Après 20 h de broyage les résultats de la DRX indique la formation complète de la solution solide α -Fe(Al) de structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 2.890 Å. Notons que l'affinement global des diagrammes de DRX a été effectué au moyen du logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld. A partir de cet affinement, les auteurs ont constaté qu'après 10h de broyage la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, et le taux moyen des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, restent presque constants leurs valeurs sont de 10nm et 1.39 %, respectivement.

I.7.5. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al-Ni

Très peu de travaux ont été publiés sur la formation par mécanosynthèse des alliages Fe-Al-Ni de forte concentration en fer. [24] [25].

F. Hadeif et al ont étudié l'effet de la durée de broyage (0-12 h) sur le comportement de l'alliage Fe₅₀Al₄₀Ni₁₀ élaboré au moyen d'un Fritsch Pulverisette 7. A partir des résultats de la DRX, les auteurs ont confirmé la formation de deux solutions solides cubiques centrées α_1 -Fe(Al,Ni) et B₂-FeAl type CsCl. [26]

Pour la solution solide désordonnée α_1 -Fe(Al,Ni) : le broyage des poudres Fe-Al-Ni conduit à la formation des solutions solides cubiques centrées nanocristallines biphasiques α_i -Fe(Al,Ni) (i=1,2). Ces deux structures cubiques centrées ont la même structure cristalline mais avec des paramètres de maille, des proportions et des micro-déformations différents. La solution α_2 -Fe(Al,Ni) a disparu après 4 h et a été homogénéisée chimiquement avec la solution α_1 -Fe(Al,Ni). Pour la solution ordonnée B₂-FeAl type CsCl : elle a été directement synthétisée par MA, après 1 h de broyage. La transformation de cette phase semble impliquer deux étapes. Tout d'abord, au début du broyage (entre 0 et 0,5 h), les atomes d'Al se dissolvent dans la matrice de Fe en formant une solution solide primaire cubique centrée de α -Fe(Al).

Pour des durées allant de 0,5 à 1 h, l'énergie libérée par le broyeur planétaire est suffisante pour transformer la solution solide α -Fe(Al) en phase intermétallique B₂-FeAl.

Références bibliographiques

- [1] Marc Depuis, serie augo, "nanomatériaux" paris 2001
- [2] martine revner "les nanomatériaux bilan et perspectives en santé et sécurité au travail "
- [3] Nanomatériaux - Structure et élaboration Auteur(s) : Paul COST A Date de publication : 10 sept. 2001
- [4] Différents modes d'obtention des nanomatériaux Eric Gaffet 2004
- [5] Dominique carlac'h yves hemery Etude prospective sur les nanomatériaux. Mai 2004
- [6] Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London : Imperial College Press, (2004).
- [7] January 2006 Eric Gaffet Gérard Le Caër Activation Mécanique et Mécanosynthèse : Développement d'un broyeur
- [8] [31] Y. Kimura and S. Takari, Mat. Trans. JIM 36 (2) (1995), 289.
- [8] . Ziller Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2000).
- [9] .H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, Acta Mater. 49 (2001), 365
- [10]] D.M. Goodrich and M. Atzmon, , Mat. Sci. For. 225-227 (1996), 223
- [11] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [12] Broyage Mécanique" Eric Gaffet Gérard Le Caër January 200
- [13] A. Guittoum, Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008
- [14] P.Charles, Jr.Poole, Encyclopedic dicionary of condensed matter physics, Elsevier academic
- [15] P.Charles, Jr.Poole, Encyclopedic dicionary of condensed matter physics, Elsevier academic press, 1 (2004)
- [16] Kattner UR, Burton BP. Phase diagrams of binary iron alloys, H. Okamoto, ASM International, Materials Park, OH, 1993
- [17] [Morris, D. G., Joyce, J. C. et Leboeuf, M. (1994) Philisophical Magazine A 69, 961-980].
- [18] E. Bonetti, G. Scipione, G. Valdrf, S. Enzo, R. Frattini, P. P. Macri, A study of nanocrystalline iron and aluminium metals and Fe₃Al intermetallic by mechanical alloying, Journal of Materials Science 30 (1995) 2220-2226
- [19] D. Oyola Lozano, Y. Rojas Martinez, H. Bustos et G. A. Pérez Alcazar, Mossbauer and X-ray study of Fe_{1-x}Al_x, 0.2 ≤ x ≤ 0.5, samples produced by mechanical alloying, Hyperfine interactions 156/157(2004)569-574

- [20] M. H. Enayati, M. Salehi, Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 3933–3938
- [21] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, Correlation between microstructure and magnetic properties in mechanically alloyed nanogranular Fe_{100-x}Al_x, *Materials Letters*, 61 (2007) 4635–4638
- [22] L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, G.Y. Vélez, J. D. Betancur, J. F. Marco, J. J. Romero, A. Martínez, F. J. Palomares, J. M. González, Disorder effect on the magnetic behavior of mechanically alloyed Fe_{1-x}Al_x (0.2 ≤ x ≤ 0.4), *J. Phys. Rev. B* 79 (2009) 094 418–094 425.
- [23] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J. M. Grenèche, The formation mechanism of mechanically alloyed Fe–20 at.% Al powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 326 (2013) 261–265
- [24] Maziarz W, Dutkiewicz J, Van Humbeeck J, Czeppe T. Processing of nanocrystalline FeAlX (X = Ni, Mn) intermetallics using a mechanical alloying and hot pressing techniques. *J Mater Sci* 2004;39:5425–9
- [25] Liu ZG, Guo JT, Zhou LZ, Hu ZQ, Umemoto M. Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary Ni–Al–Fe alloys. *J Mater Sci* 1997;32:4857–64.]
- [26] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J.M. Grenèche, Structural and microstructural study of nanostructured Fe₅₀Al₄₀Ni₁₀ powders produced by mechanical alloying, *Materials characterization* 62 (2011) 751–759

Chapitre II

Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations

Ce chapitre traite essentiellement des descriptions de la méthode d'élaboration des poudres nanostructures (Fe_{0.7}Al_{0.3})_{100-x} Six ainsi que nous présentons la technique qui a été amenée pour les caractériser.

II.1. Méthode d'élaboration des poudres

Les poudres nanostructures Fe-Al -Ni ont été élaborées par mécano synthèse. Ce procédé est réalisé à l'aide d'un broyeur à haute énergie, Vari-broyeur planétaire « Pulvérisent 4 » de marque Fritsh installé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

II.1.1. Description du broyeur planétaire P4

Ce type de broyeur est idéal pour la synthèse des nanomatériaux, son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose de deux jarres (ou une jarre et un contrepoids) tournant autour de leur axe dans le sens opposé du mouvement du plateau. Contrairement aux broyeurs planétaires conventionnels, avec le vario-broyeur planétaire innovant « Pulverisette 4 », il est possible de paramétrer les vitesses de rotation des bols (jarres) de broyage et du disque porteur de façon tout à fait individuelle. La variation du rapport de démultiplication permet d'influer à souhait sur les mouvements et les trajectoires des billes de broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne du bol (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne du bol (broyeur centrifuge). Ce type de broyeur est un équipement donc qui fonctionne selon le même principe que les autres broyeurs planétaires mais possède des avantages et des caractéristiques meilleures à savoir :

- La vitesse angulaire du plateau Ω et la vitesse angulaire ω de la jarre sont découplées (indépendance entre les deux vitesses);
- Sollicitation de l'échantillon réglable au choix (friction ($\Omega < \omega$)) et/ou choc ($\Omega > \omega$));
- Rapport de démultiplication (Ω/ω) variable;
- Par l'intermédiaire du PC et du logiciel livré avec l'appareil, possibilité de programmation des durées de pause et de broyage, ainsi que des cycles de broyage;
- Affichage en temps réel des vitesses de rotation pour la surveillance du procédé de broyage (c'est-à-dire garder en mémoire le temps de broyage écoulé lors d'une coupure d'électricité);
- Fonctionnement réversible;
- Espace de broyage à ventilation forcée.

Etant donné la grande flexibilité de choix de paramètres de broyage (paramétrage optimal des conditions de broyage), on peut obtenir des résultats uniques, qui ne peuvent être atteints avec d'autres broyeurs à billes.

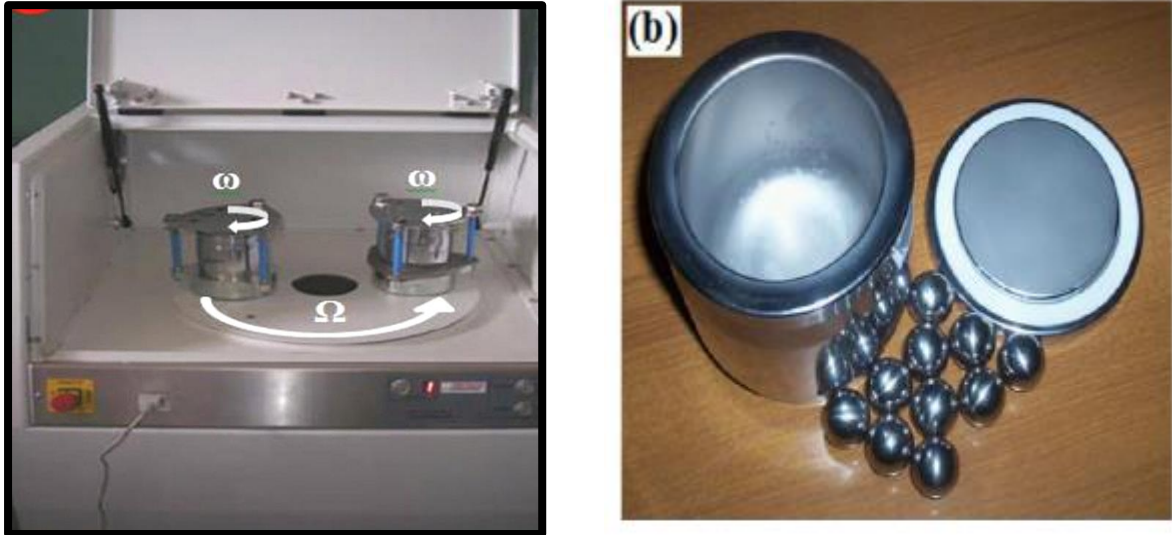


Figure II. 2. (a) Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage

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

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

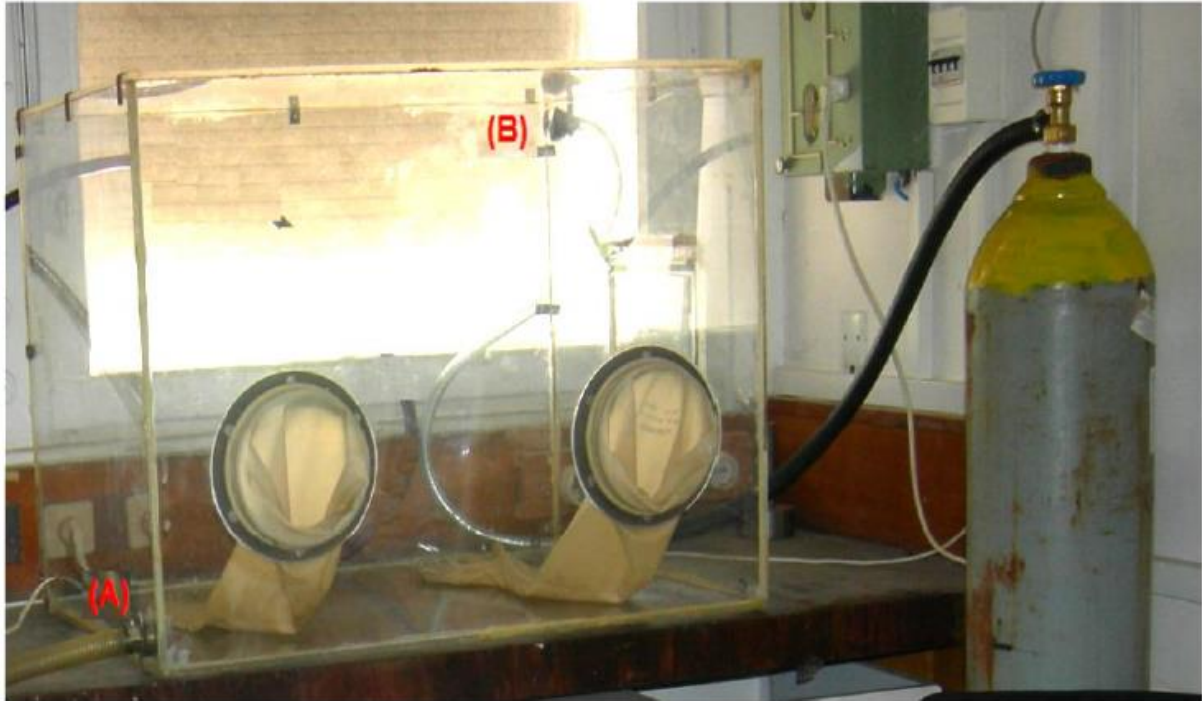


Figure II.3. Boite à gants

II.1.3. Paramètres d'élaboration

Les alliages nanocristallins ($\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$) $_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) ont été élaborés à partir des poudres élémentaires de fer, de cobalt et de silicium de 99.99% de pureté et de granulométrie moyenne inférieure à $100\mu\text{m}$, ces poudres ensuite pesées séparément à l'aide d'une microbalance en quartz avec une grande précision (10^{-3}), en suite chaque composé a été homogénéisé avec un mortier pendant 10 min.

Pour s'affranchir de problème de contamination lié au nettoyage des jarres, les jarres et les billes ont été d'abord nettoyé avant chaque utilisation, ensuite et afin de minimiser la contamination en oxygène, les jarres et ses contenus (poudres + billes) ont été placées dans la boite à gants pour être dégazée puis injecté de l'argon à l'aide d'une pompe primaire maintenue jusqu'à ce que l'atmosphère régnante dans les jarres soit inerte, les jarres sont soigneusement scellées à l'aide d'un serre joint et transférées vers le broyeur (figure II.3).

Le retrait de la poudre broyer se fait à nouveau dans la boîte à gant. Avec un protocole d'élaboration optimisé, cette série de cinq (05) échantillons ont été élaboré selon les conditions illustrés dans le tableau II.1



Figure II.4. Jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié.

Vitesse de rotation du disque Ω (tr/min)	250
Vitesse de rotation des jarres ω (tr/min)	-400
Volume intérieure de la jarre (ml)	250
Diamètre des billes (mm)	20
Nombre de billes	5
Masse d'une bille (g)	32.62
Rapport de masse billes/masse poudre	15:1
Durée de broyage (h)	72h
Cycle de broyage	30 min de broyage pour 15 min de pause
Masse de la poudre (g)	10.87

Tableau II. 1. Paramètres impliqués dans le processus de broyage.

II.1.4. Calcul de pourcentage atomique et massique des éléments

a- Pourcentage atomique (at.%)

Le pourcentage atomique (at.%) des éléments Fe, Co et Si dans les alliages $(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{100-x}Ni_x$ ont été calculé comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} \text{at.\% Fe} = 0.7 * (100-x) \text{ at.\%,} \\ \text{at.\% Al} = 0.3 * (100-x) \text{ at.\%,} \\ \text{at.\% Ni} = x \text{ at.\%} \end{array} \right\} \text{at.\% Fe} + \text{at.\% Al} + \text{at.\% Ni} = 100 \text{ at.\%}$$

Les valeurs des éléments Fe, Al et Ni pour les différents alliages les sont illustrées dans le tableau II.2.

b- Pourcentage massique (pt.%)

La formule de base pour évaluer le pourcentage massique d'un alliage donné en pourcentage atomique est la suivante : $(Fe_xCo_ySi_z) \text{ at.\%} \rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} \text{pt.\% Fe} = x.M_{Fe} / (x.M_{Fe} + y.M_{Al} + z.M_{Ni}) \\ \text{pt.\% Al} = y.M_{Al} / (x.M_{Fe} + y.M_{Al} + z.M_{Ni}) \\ \text{pt.\% Ni} = z.M_{Ni} / (x.M_{Fe} + y.M_{Al} + z.M_{Ni}) \end{array} \right\} x.M_{Fe} + y.M_{Al} + z.M_{Ni} = 100g$$

Sachant que M_{Fe} , M_{Al} et M_{Ni} sont les masses atomiques de Fer, Aluminium et Nickel respectivement.

On donne : $M_{Fe} = 55.847g/mol$ $M_{Al} = 26.981g/mol$ $M_{Ni} = 58.693g/mol$

Les valeurs obtenues par cette formule sont données pour une quantité de 100g, pour une quantité de 10.87g (masse de la poudre dans les jarres) on fait la règle de trois (tableau II.2).

Exemple : calcule de la quantité de Fe pour l'alliage $(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{80}Ni_{20}$

$$\%Fe \text{ (poid\%)} = 56 * 55.847 / ((59 * 55.847) + (24 * 26.981) + (20 * 58.693)) = 0.632g$$

$$\%Fe \text{ par rapport à } 10.87g = 0.632 * 10.87 = \mathbf{6.87g}$$

Echantillon	at.% Fe	at.% Al	at.% Ni	pt.% Fe(g) (/10.87g)	pt.% Al(g) (/10.87g)	pt.% Ni(g) (/10.87g)
$Fe_{70}Al_{30}$	70	30	0	9.00	1.87	0
$(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{95}Ni_5$	66.5	28.5	5	8.45	1.75	0.67
$(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{90}Ni_{10}$	63	27	10	7.91	1.64	1.32
$(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{85}Ni_{15}$	59.5	25.5	15	7.38	1.53	1.96
$(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{80}Ni_{20}$	56	24	20	6.87	1.42	2.58

Tableau II.2. Les valeurs en at.% et pt.% des éléments Fe, Al et Ni

II.2. Analyse par diffraction des rayons X

II.2.1. Intérêt

La caractérisation par diffraction de RX permet d'étudier l'influence de l'ajout de Si sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés élaborés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille moyenne des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

II.2.2. Principe de la technique:

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté (figure II.4).

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [3] :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où :

θ : est l'angle de Bragg,

n : est appelé ordre de diffraction ;

λ : est la longueur d'onde des rayons X;

d_{hkl} : est la distance interréticulaire ;

h, k et l sont les indices de Miller.

En pratique, l'enregistrement à réaliser est alors la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Cette courbe (ou diffractogramme) est formée de pics correspondant aux plans (hkl) . La qualité du diffractogramme dépend, en plus de réglage de l'appareil (diffractomètre), du choix de leur paramètres opératoires d'acquisition tel que: la gamme de balayage en 2θ , le pas de balayage $\Delta(2\theta)$ et le temps de comptage par pas.

Principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette

technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

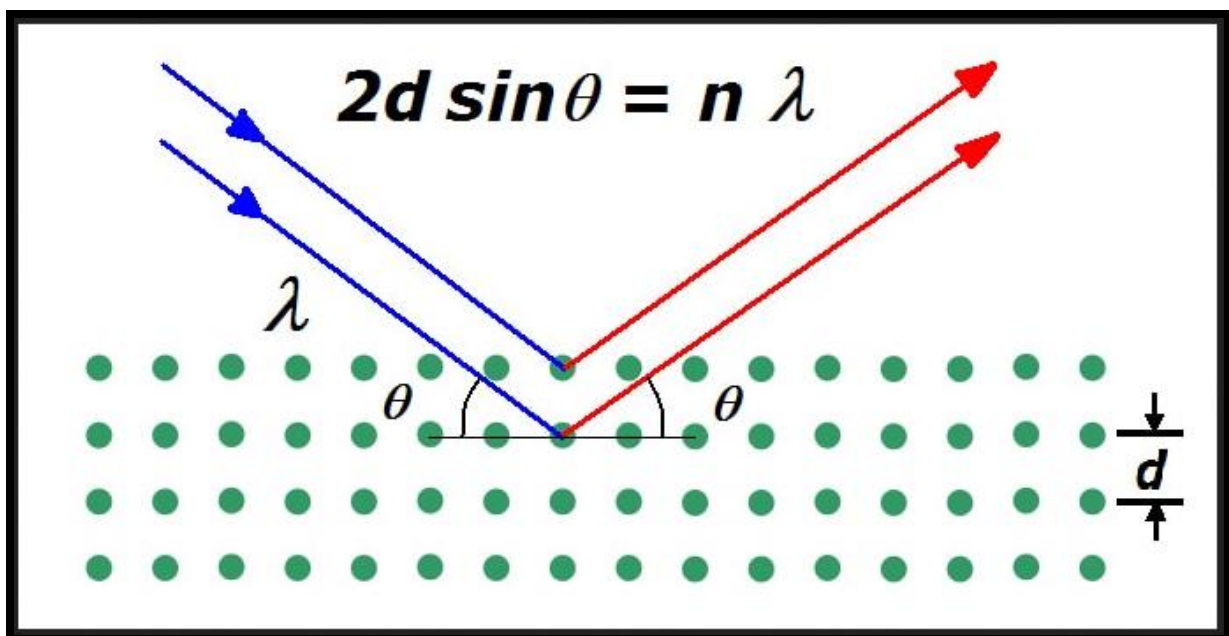


Figure II.5. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl} .

II.2.3. Dispositif expérimentale :

Diffractomètre utilisé du type Philips X'Pert PRO est muni d'un goniomètre vertical en mode θ - θ .

Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ . L'appareil est muni d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre.

Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre 10° et 140° avec une précision angulaire absolue de 0.0025° .

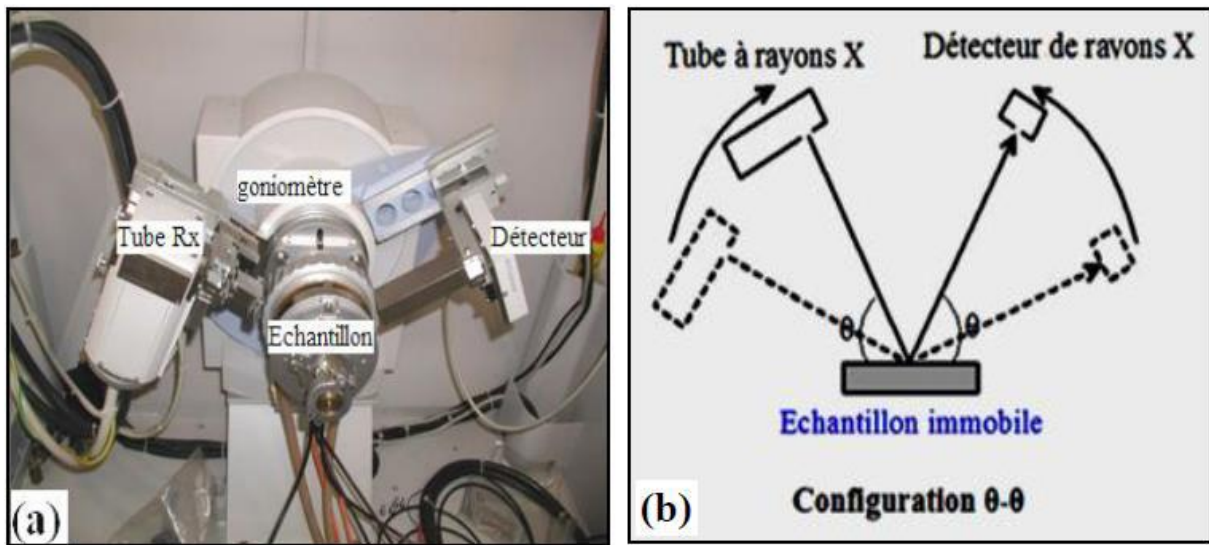


Figure II.5. (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ .

Références bibliographiques

- [1] OMAR Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2015).
- [2] U. D. Altermatt and I. D. Brown, Acta Cryst, A34 (1987).
- [3] Pierre Gravereau “Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par *les* poudres”, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012

Chapitre III

Etude structurale, microstructurale des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de l'ajout de Ni, avec différentes teneurs, sur l'évolution des propriétés structurale, microstructurales des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ nanostructurées élaborés par mécanosynthèse à l'aide du vario- broyeur pulverisette 4.

III.1. Evolution de la structure cristalline

Le dépouillement de ces spectres a été réalisé à l'aide du logiciel X'Pert High Score [1]. Ce dernier, utilise des fonctions analytiques approximant la fonction Pseudo –Voigt qui est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne (L) et gaussienne (G) de même largeur à mi-hauteur. Il permet dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement de chaque pic, pour identifier la ou les phases présentes dans chaque alliage et pour extraire les valeurs des paramètres qui conduisent au calcul du paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations. Notons qu'avant de procéder à l'ajustement des profils de raies de DRX, nous avons éliminé analytiquement la contribution de la raie $K\alpha_2$ aux pics de diffraction en utilisant la méthode de Rachinger ($K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1} = 0.5$) incluse dans le Logiciel High Score. Un exemple de spectre de diffraction obtenue est montré sur la figure III.1.

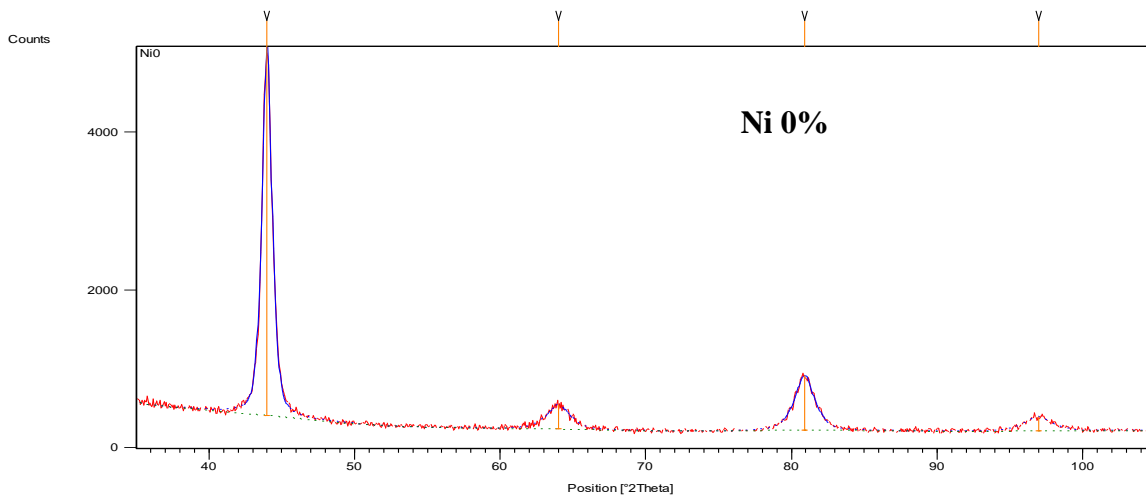


Figure III.1. Spectres (Ni=0%) dépouillé à l'aide du logiciel X'Pert High Score

En analysant les diffractogrammes présentés dans la figure III.2, nous avons observé qu'aucun pic de superstructure n'a été observé (pas de phase ordonnée), de même que l'absence de pics correspondants aux éléments purs (Fe, Al, et Ni) ou aux éléments d'impureté (O, Cr). Dans le même temps, nous avons constaté que tous les spectres de diffraction RX présentent les pics

(110), (200), (211) et (220) correspondants à la phase α -Fe(Al,Ni) désordonnée de structure cc. Nous avons également constaté que lorsque la teneur en Ni augmente, les pics de diffraction sont décalés vers les positions des grands angles. Pour mieux illustrer cette évolution, nous avons également représenté l'évolution des raies correspondant aux pics du plan (110) sur la figure III.3. Ce décalage angulaire traduit une diminution des distances interatomiques (paramètre de maille) lorsque la teneur en Ni augmente.

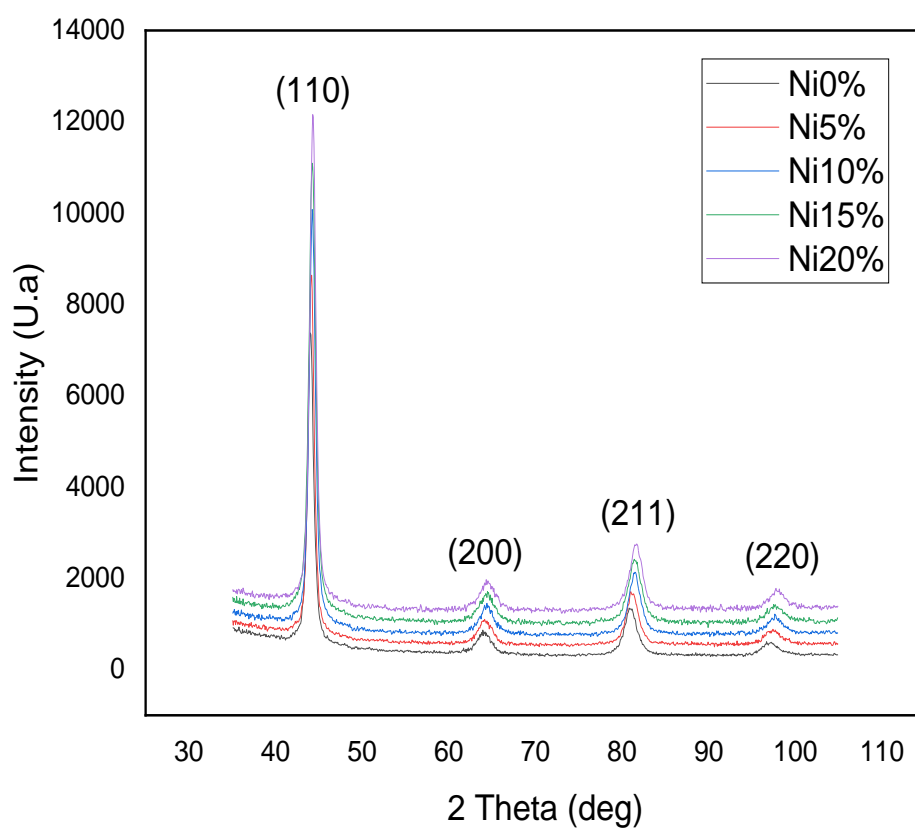


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$

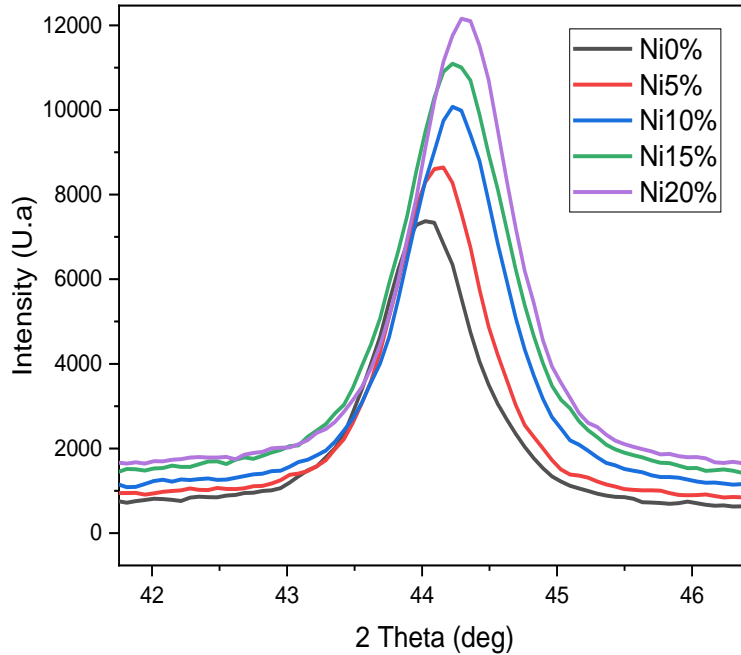


Figure III.3. Décalage du pic (110), vers les grands angles en fonction du pourcentage de Ni

III.2. Evolution du paramètre de maille

Nous avons calculé le paramètre de maille, a (Å), pour tous les échantillons en utilisant la relation relative au réseau cubique (pour la structure cubique centré, $h+k+l$ doit être pair) qui s'écrit sous la forme suivante :

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

Avec (h, k, l) sont les indices de Miller et d_{hkl} est la distance interréticulaire.

Le paramètre de maille réel a été obtenu en traçant le paramètre de maille pour chaque angle de Bragg sur l'axe des y avec la valeur correspondante de $\cos^2\theta / \sin\theta$ sur l'axe des x et par extrapolation pour obtenir l'interception sur l'axe des y [2]. Un exemple de calcul du paramètre de maille pour l'échantillon $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ est représentée sur la figure III.4.

L'évolution de paramètres de maille, a (Å), en fonction du pourcentage de Ni est illustrée dans la figure III. 5.

Comme on peut le constater sur cette figure, le paramètre de maille, diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Ni. En effet, sa valeur diminue de (2.9085 ± 0.0003) nm pour le composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ ($x = 0$) jusqu'à (2.8907 ± 0.0003) nm pour $x= 20$.

Cette diminution de paramètre de maille (Å) est clairement traduite par le décalage des pics de diffraction X vers les grands angles (voir fig.III.3) et est due à la contraction du réseau en raison

du plus petit rayon atomique de silicium ($R_{Ni} = 0.124$ nm) par rapport à celui de fer ($R_{Fe} = 0.126$ nm) et du cobalt ($R_{Al} = 0.143$ nm), et le fait que ces espèces atomiques occupent au hasard les mêmes positions du réseau.

De plus, la haute énergie transférée dans les collisions pendant le processus de broyage est la force motrice qui facilite la diffusion de Ni dans la phase FeAl et provoque donc un raccourcissement de l'espacement entre les plans atomiques dans la structure cristalline. [3].

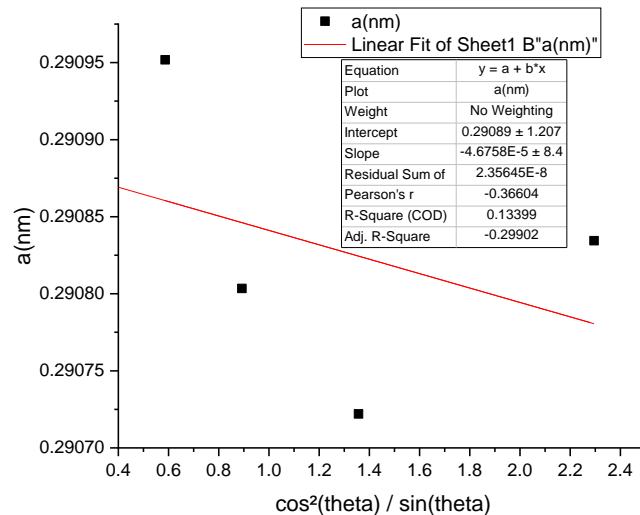


Figure III.4. Exemple de calcul de paramètre de maille par extrapolation pour $Fe_{70}Al_{30}$

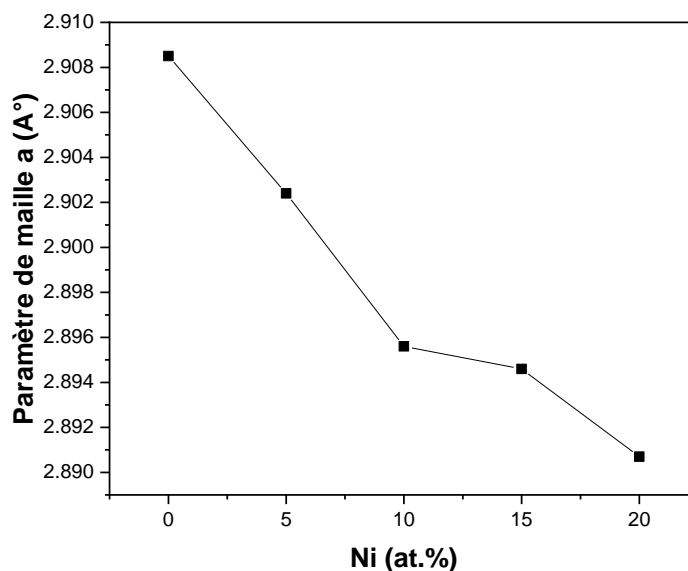


Figure III.5. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{Å})$, en fonction du pourcentage de nickel

III.3. Affinement des différents diffractogrammes par la méthode de Williamson-Hall

En 1953, Williamson et Hall [4] ont proposé une méthode simple pour la détermination simultanée de $\langle D \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$. Ils ont considéré que la taille des grains avec la présence conjointe de microcontraintes cristallographique aboutit à une distribution Laurentienne de l'intensité des pics. Sur ce principe, ils ont développé la formule suivante reliant l'élargissement due à la taille des grains, β_D et celui due aux microcontrainte, β_ε à l'angle de Bragg :

L'élargissement total = élargissement dû à la taille des cristallites + élargissement dû à la contrainte

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\varepsilon \dots\dots\dots(1)$$

de l'équation de Scherrer, on sait que : $D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos\theta} \Rightarrow \beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos\theta}$ (2)

Où

β_D est le FWHM (Full Width Half Maximum) c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur du pic en radian

$K = 0.9$ est un facteur de forme

$\lambda = 0.15406$ nm est la longueur d'onde de la source de rayons X

D est la taille des grains

θ est la position du pic en radian

L'élargissement du pic DRX dû à la microcontrainte est donné par

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta \dots\dots\dots(3)$$

Où β_ε est l'élargissement dû à la contrainte

ε est la contrainte

θ est la position du pic en radian

En mettant les équations (2) et (3) dans l'équation (1) on obtient :

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4)$$

Comme on sait que : $\tan\theta = \sin\theta / \cos\theta$

Par conséquent, l'équation 4 peut être écrite comme : $\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + \frac{4\varepsilon \sin\theta}{\cos\theta}$

Multipliant les deux côtés par $\cos\theta$

$$\begin{aligned} \cos\theta \cdot \beta_T &= \cos\theta \cdot \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + \cos\theta \cdot \frac{4\varepsilon \sin\theta}{\cos\theta} \\ \beta_T \cos\theta &= \varepsilon(4 \sin\theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (5) \end{aligned}$$

L'équation (5) représente une ligne droite, dans laquelle ε est la pente de la ligne et $K\lambda/D$ est l'intersection avec l'axe y

Considérons l'équation standard d'une droite $y = mx + c$ (6)

En comparant l'équation (5) avec l'équation (6), nous avons :

$$y = \beta_T \cdot \cos\theta$$

$$m = 4 \cdot \sin\theta$$

$$c = K\lambda/D$$

Nous allons tracer $(4\sin\theta)$ sur l'axe des x et $(\beta \cdot \cos\theta)$ sur l'axe des y

Nous aurons besoin des données suivantes (exemple Ni0%) pour faire le tracé Williamson- Hall (Tableau III.1). Les valeurs de $\beta_T \cdot \cos\theta$ et $4\sin\theta$ doit être en radians. Sur la figure III.4, nous présentons des exemples de présentation du diagramme de Williamson-Hall ($\beta_T \cdot \cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta$). Un fit linéaire nous a permis d'avoir d'une part l'ordonné à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille des grains $1/D$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microcontrainte ε (%) (figure III.6).

N° du pic	2 θ (degree)	FWHM (B) (degré)	$\beta \cos\theta$	4 sin θ
1	43.995	0.5634	0.00911733	1.49826455
2	64.0005	1.3296	0.01967966	2.11969186
3	80.9075	1.1357	0.01508293	2.5953361
4	96.9787	1.5777	0.01824978	2.99533017

Tableau III.1. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon Ni0%

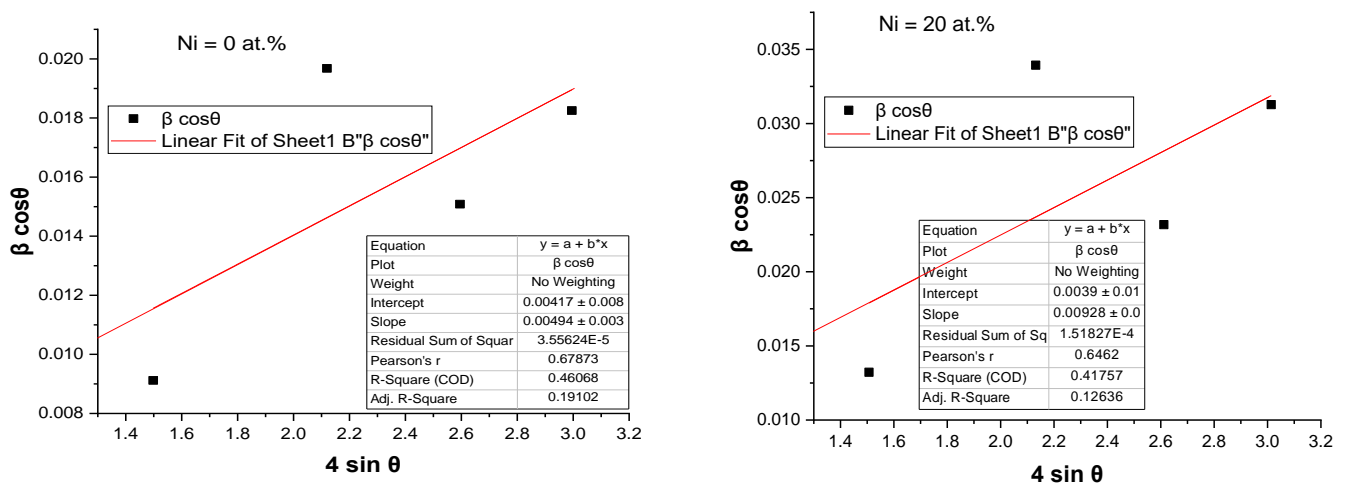


Figure III.6. Tracé des courbes W-H pour les échantillons Ni = 0 at.% et 20 at.%

III.4. Evolution conjointe de la taille des grains et du taux de microcontrainte

La figure III.7 montre la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux de microcontrainte ε (%), en fonction de la teneur en Ni. On voit clairement que la taille moyenne des grains, décroît avec l'augmentation de pourcentage de Nickel de 33 nm pour l'alliage binaire ($x=0$ at.%) jusqu'à 20 nm, pour le composé ternaire en Ni ($x=5$ at.%). Puis elle augmente jusqu'à 42 nm pour l'alliage de 15 % Ni, puis elle diminue de nouveau pour atteindre la valeur 35 nm pour l'alliage $x=20\%$ Ni. Cette évolution de la taille des grains est attribuée à la compétition entre les processus de soudage à froid et de fracturation qui se produisent sur les particules de poudre sous les événements d'impact répétitifs assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre lors du broyage à haute énergie [5].

D'autre part, la valeur moyenne des microcontrainte ε augmente de 0.5 % (pour $x=0$ at.%) à 0.9 % pour $x=20$ at.%. L'augmentation de ε résulte probablement par l'augmentation de la fraction volumique occupée par les joints de grains. L'énergie totale transférée dans le matériau pendant le processus de broyage est capable d'être exploitée dans le désordre (apparition de défauts tels que les lacunes, dislocations ou fautes d'empilement) et la formation de joints de grains. En effet, les joints de grains qui ont une structure hétérogène intrinsèquement par rapport aux grains nanocristallins, favorisent le stockage de l'énergie libre dans le système et augmentent ainsi le taux moyen de microcontrainte. [6].

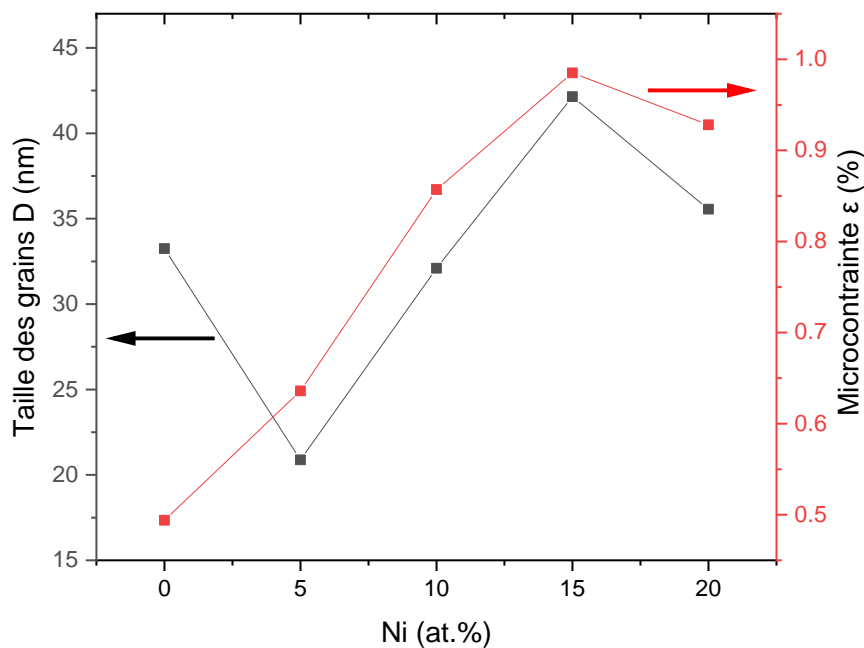


Figure III.7. Evolution de D, et de ε en fonction du pourcentage de nickel

Références bibliographiques

- [1] High Score software for crystallography, Philips analytical, 2002.
- [2] M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured $\text{Fe}_{50}(\text{Co}_{50})$ –6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7729– 7737
- [3] D.C. Palacio, J.F. Valderruten, L.E. Zamora, G.A. Pérez Alcázar, J.A. Tabares, Effect of Ni on the lattice parameter and the magnetic hyperfine field in $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Ni}_x$ alloys, *Hyperfine Interact.* 195 (2010) 241–247
- [4] G. K. Williamson and W. H. Hall. *Acta Metallurgica*. Vol 1 (1953) 22-31.
- [5] W. C. Johnson, J. K. Lee and G. J. Shiflet, Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling, *Acta. Mater.* 54 (2006) 5123-5133
- [6] Suryanayarana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001)1–184

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire de master, nous avons étudié l'effet de l'ajout de nickel sur les propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaborées par mécanosynthèse

L'élaboration des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ ont été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour un temps de broyage égale à 72 h.

Le processus de formation des alliages a été suivi par la technique expérimentale de la DRX, en vue d'étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, sous l'effet de l'addition de Nickel.

L'ajustement des spectres de diffraction X (DRX) a montré que, pour les différentes compositions considérées, une solution solide Fe (Al, Ni) désordonnée de structure cubique centrée (c.c) est formée. Nous avons reporté, qu'avec l'augmentation de la concentration en Ni, le paramètre de maille ainsi que la taille moyenne des grains diminuent respectivement. L'étude de la structure des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_{100-x}\text{Ni}_x$ a permis de conclure que le nickel joue le rôle d'un inhibiteur de coalescence et contribue au raffinement de la taille des particules.